

Janne Wennström

**NOM-AINEIDEN EROTUS PROSESSIVEDESTÄ JA
ANALYSOINTI LC-OCD-MENETELMÄN AVULLA**

Opinnäytetyö

KESKI-POHJANMAAN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kesäkuu 2012



TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Yksikkö Tekniikka ja liiketalous Kokkola	Aika Kesäkuu 2012	Tekijä Janne Wennström
Koulutusohjelma Kemiantekniikka		
Työn nimi NOM aineiden erotus prosessivedestä ja analysointi LC-OCD menetelmällä		
Työn ohjaaja Laura Rahikka	Sivumäärä 49 + 9	
Työelämäohjaaja Ulla Lassi		
<p>Suomen leveysasteiden pintavedet ovat ilmaston ja maaperän vuoksi hyvin humuspitoisia. Ilmaston lämpeneminen lisää orgaanisen aineen määrää vesistöissä. Varsinkin talvisin, kun vedet jäätyvät eivätkä pääse virtaamaan vapaasti, orgaaninen aines jää seisomaan aiheuttaen pintavesilaitoksissa lisähaasteita sen erottamiseksi. Suurimmat ongelmat syntyvät vesilaitoksissa, joissa käytetään klooripitoisia desinfiointikemikaaleja mikrobikasvun ehkäisemiseksi. Tällöin sivutuotteina syntyy karsinogeenisia ja myrkyllisiä sivutuotteita, kuten trihalometaanina ja muita organokloorisia yhdisteitä.</p> <p>Opinnäytetyössä käsitellään NOM:n esiintymistä luonnossa ja sen fraktioimista perustuen sen partikkelikokoon sekä LC-OCD:n analyysihin perustuvaa fraktioimista kuuteen eri jaeluokkaan. Lisäksi opinnäytetyössä on esitetty neljä erilaista vedenkäsittelyn yksikköprosessia, joiden avulla NOM-aineita voidaan tehokkaasti poistaa, sekä kokonaisuudessaan Kokkolan suurteollisuusalueen, Kokkola Industrial Parkin käyttämä prosessi talousveden sekä ionivaihdetunveden valmistamiseksi. Opinnäytetyön sivuamat prosessit on osoitettu toimiviksi vaihtoehtoiksi orgaanisen materiaalin poistamiseksi raakavedestä.</p> <p>Viimeisessä osiossa on esitelty saksalaisen tohtori Stefan Huberin ja hänen työryhmänsä kehittämän LC-OCD-laitteiston historiaa ja toimintaa. Kyseisellä laitteistolla kyetään suorittamaan analyysijä NOM fraktioista ppb-mittakaavassa. Laite on käytännössä orgaanisen hiilen detektori, ja uudemmalla laitekoonpanolla kyetään analysoimaan myös orgaanisen typen määrää näytteessä. Laitteiston keskuksena toimii Gräntzel-ohutfilmireaktori, jossa tapahtuu näytteen hapettaminen UV-valon avulla 185 nanometrin aallonpituudella. Tämän ansiosta radikaaleja kyetään tuottamaan suoraan vedestä, eikä ulkopuolisia hapettajia tarvita.</p>		

Asiasanat

BAC, humusaineet, LC-OCD, karakterisointi, MIEX, nanosuodatus, NOM, vedenkäsittelyprosessi

ABSTRACT

CENTRAL OSTROBOTHNIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES	Date June 2012	Author Janne Wennström
Degree programme Chemical Engineering		
Name of thesis Separation of NOM substances from the process water and analysing with LC-OCD		
Instructor Laura Rahikka		Pages 49 + 9
Supervisor Ulla Lassi		
<p>In the Finnish latitudes, surface waters can contain considerably large amounts of humic substances due to soil material and climatic effects. The global warming increases the formation of organic material in the natural water systems. In the wintertime, when the surface waters freeze, the flow amount of water decreases. This causes the organic matter to pile up in its location and causes challenges in the separation processes of the water treatment plants. The largest problems are usually with the plants which use chlorine-based disinfection chemicals to control the microbial growth. When chlorine reacts with organic compounds, it produces carcinogenic by-products such as trihalomethane and other organochloric substances.</p> <p>In the thesis there have been presented how the NOM particles appear in nature, how it is fractionated by its particle size and by LC-OCD, in six fraction classes. In the thesis there have been introduced four different kinds of unit separation systems, of water treatment plants, also a full scale water treatment process of Kokkola Industrial Park is presented. All of these processes have been proven to be effective in removal of NOM substances from the raw water.</p> <p>In the last section is presented the history and principles of LC-OCD analyzer which Doctor Stefan Huber and his crew, among the others, have developed. With the LC-OCD, one can analyze NOM fractions in the scale of ppb. The LC-OCD is an organic carbon detector and with the new assembly also organic nitrogen can be detected. The heart of the machine is the Gräntzel thin-film reactor, in which the sample is oxidized with a UV-light which has a specific wavelength of 185 nm. This is an optimal wavelength to produce radicals directly from the water, external oxidants are not needed.</p>		

Key words

BAC, characterization, humic substances, LC-OCD, MIEX, nanofiltration, NOM, water treatment process

ABSTRAKTI

ABSTRACT

SISÄLLYS

LYHENNELUETTELO

1 JOHDANTO	1
2 LUONNON ORGAANISEN AINEEN ESIINTYMINEN	2
2.1 Syitä NOM-määrän lisääntymiseen vesistöissä	3
2.2 Orgaanisen aineen ongelmat koskien vedenkäsittelyä	3
3 NOM:n FRAKTIOINTI	4
3.1 Karakterisointi	5
3.2 NOM:n karakterisointi partikkelikoon perusteella	5
3.3 DOM	6
3.4 DOC	6
3.5 TOC	7
4 ORGAANISEN AINEEN KULKEUTUMINEN PROSESSIVETEEN	8
4.1 Orgaanisten aineiden käyttäytyminen vesi-höyry kierrossa	9
4.2 TOC:n alkuperä lisävedessä	9
4.3 Autoklaavitestit	9
5 VEDENKÄSITTELYPROSESSIT	11
5.1 Erotusmenetelmien periaate	11
5.2 Tehostettu koagulaatio	12
5.2.1 Koagulaation teoriaa	12
5.2.2 Koagulaation onnistuminen	12
5.2.3 Koagulaation kehittäminen	13
5.2.4 Esimerkki koagulaatioprosessista	14
5.2.5 LC-OCD analyysi prosessin onnistumisesta	15
5.3 BAC – Biologisesti aktivoitu hiilisuodatus	15
5.3.1 BAC:n haittapuolet	16
5.3.2 BAC-käsittelyn hyöty	17
5.3.3 BAC teollisuusveden valmistuksessa	18
5.3.4 Vaikutus kattilan syöttöveden laatuun	19
5.3.5 Esimerkki vedenpuhdistusprosessista BAC-suodattimen avulla	20

5.4 Ioninvaihto MIEX-prosessilla	20
5.4.1 MIEX-prosessin kuvaus	21
5.4.2 Korkea-asteinen kokoonpano	22
5.4.3 Kaksitasoinen kokoonpano	23
5.4.4 Hartsin regenerointiprosessi	23
5.5 Nanosuodatus erotusmenetelmänä	24
5.5.1 Nanosuodatuksen valintaperiaate	26
5.5.2 Partikkelien karakterisointi membraanisuodatuksessa	26
5.5.3 Partikkelin hydrodynaaminen halkaisija	26
5.5.4 Ristivirtasuodatus	27
5.5.5 Suodatus ja likaantuminen	29
5.5.6 Membraanityypit ja niiden läpäisykyky	30
5.5.7 Nanosuodatusprosessi	32
5.5.8 Kalvojen huolto ja puhdistus	32
5.6 Kokkola Industrial Parkin vedenpuhdistusprosessi	33
 6 LC-OCD-LAITTEISTO	 35
6.1 LC-OCD:n toimintaperiaate	36
6.2 Gräntzel-ohutfilmireaktori	36
6.3 LC–OCD–OND-järjestelmän ominaisuudet	39
6.4 Orgaanisen typen detektori	40
6.5 Kemikaalit ja näytteet	41
 7 KARAKTERISOINTI LC-OCD MENETELMÄN AVULLA	 42
7.1 Fraktio A: Biopolymeerit	42
7.2 Fraktio B: Humussubstanssit (HS)	43
7.3 Fraktio C: Rakennusryhmä (Building blocks)	44
7.4 Fraktio D: Kevyen molekyyli­massan omaavat hapot (LMW-hapot)	44
7.5 Fraktio E: Kevyen molekyyli­massa omaavat neutraalit (LMW-Neutraalit)	45
7.6 Hydrofobinen orgaaninen hiili (HOC)	45
 8 LOPPUPÄÄTELMÄT	 46
 LÄHTEET	 47
 LIITTEET	

LYHENNELUETTELO

AC	Activated Carbon (Aktivoitu hiili)
AOX	Activated Carbon Adsorbable Organic Halogens
BAC	Biologically Activated Carbon (Biologisesti aktivoitu hiili)
BOM	Biogenic Organic Matter (Biogeeninen orgaaninen hiili)
DOC	Dissolved Organic Carbon (Liennut orgaaninen hiili)
DOM	Dissolved Organic Matter (Liennut orgaaninen aines)
HMM	High Molar Mass (Korkea moolimassa)
HMW	High Molecular Weight
HOC	Hydrophobic Organic Matter (Hydrofobinen orgaaninen materia)
HS	Humic Substance (Humussubstanssi)
IHSS	Internatinonal Humic Substance Society
IMM	Intermediate Molar Mass (Keskiraskas moolimassa)
LC–OCD	Liquid chromatograph – Organic Carbon Detector (Nestekromatografinen orgaanisen hiilen detektori)
LMM	Low Molar Mass (Pieni moolimassa)
LMW	Low Molecular Weight
MIEX	Magnetic Ionexchange (Magneettinen ioninvaihto)
NF	Nanofiltration (Nanosuodatus)
NOM	Natural Organic Matter (Luonnon orgaaninen aines)
POC	Particulate Organic Matter (Pienhiukkasorgaaninenhiili)
RO	Reverse osmosis (Käänteisosmoosi)
THM	Trihalometaani
TOC	Total Organic Carbon (Kaikki orgaaninen hiili)
OC	Organic Carbon (Orgaaninen hiili)
OND	Organic Nitrogen Detector (Orgaanisen hiilen detektori)
UF	Ultrafiltration (Ultrasuodatus)

1 JOHDANTO

Valitsin tämän opinnäytetyön, koska huomasin aiheen täydentävän tietojani puhdasvesi-prosesseista. Aikaisempaa kokemusta vesilaitosprosesseista minulla oli Kokkolan Veden palveluksesta, kesiltä 2008–2010, prosessinhoitajan tehtävistä. Aloittaessani opintoni kemiantekniikan alalla kuvittelin tekeväni opinnäytetyöni liittyen öljynjalostukseen tai lääke-teollisuuteen. Opintojeni aikana olen kuitenkin oppinut arvostamaan vedenpuhdistusprosessien merkitystä, ovathan ne monella tapaa kemianteollisuuden perusta. Ilman laadukasta prosessivettä ei voida valmistaa laadukkaita lopputuotteita tai kyetä pyörittämään voimalaitosten turbiineja häiriöttä kovinkaan kauaa.

LC-OCD-menetelmän avulla kyetään analysoimaan vesinäytteitä erittäin tarkasti, jopa ppb-alueella. Laitteen analyysien avulla kyetään karakterisoimaan alueen orgaanisen aineen jakaumaa ja sen kautta optimoimaan vedenpuhdistuslaitoksen prosessi mahdollisimman tehokkaaksi. LC-OCD-laitteiston uusimmalla versiolla voidaan analysoida orgaanisen hiilen lisäksi myös orgaanisen typen määrää vesistöissä. Suomesta löytyy tällä hetkellä vain yksi LC-OCD-laitteisto ja se on Kemiran hallussa. Tehdas ei kuitenkaan suorita analyysijä ulkopuolisille. Keski-Pohjanmaan ammattikorkeakouluun on suunniteltu hankittavaksi LC-OCD-laitteisto, ja analysointeja on tarkoitus myydä halukkaille. Laitteistoja valmistaa tohtori Stefan Huber työryhmineen hänen omistamassaan yrityksessä nimeltä DOC-LABOR.

Huberille kuuluu suuri kiitos työni valmistumisesta. Hän toimitti minulle avokätisesti materiaalia liittyen LC-OCD -laitteistoon, sekä opasti humussubstansseihin liittyneiden kysymysteni suhteen. Tahdon myös kiittää Teollisuuden Vesi Oy:n Maija Vidqvistiä, jonka ansiosta sain tavata Huberin henkilökohtaisesti Mäntsälässä 2.–3.2.2012 järjestetyssä Vesi-seminaarissa. Seminaari oli erittäin opettavainen ja miellyttävä kokemus, jota hyvillä mielen muistelen. Kiitokset myös samaisen yrityksen Jani Vuoriselle avusta ja materiaalista jonka hän minulle toimitti.

2 LUONNON ORGAANISEN AINEEN ESIINTYMINEN

Kasvi- ja eläinkunnan sekä mikrobien hajoaminen tuottaa maaperässä sekä vesistöissä joukon kompleksisia orgaanisia yhdisteitä, joita kutsutaan yleisnimellä luonnon orgaaniset aineet (Natural Organic Matter). NOMia esiintyykin kaikkialla maaperässä, vesistöissä sekä sedimentissä. (ScienceDaily 2006.) Humusperäiset ainekset ovat kompleksisia, heterogeenisiä seoksia, jotka muodostuvat polydispersioituneista aineksista. Niitä muodostuu maaperässä, sedimentissä sekä luonnon vesistöissä biokemiallisen hajoamisen seurauksena. (IHSS 2008.)

Valuma-alueen kasvillisuudesta ja maaperästä huuhtoutuu jokiuomiin monenlaista orgaanista-ainesta, kuten mikrobeja, kasvihariketta sekä humusta. Maalta huuhtoutuvan kasviharikkeen pitoisuus Suomen joissa on suuri, erityisesti syksyllä. Humusta huuhtoutuu jokiuomiin koko roudattoman jakson ajan. Suomessa humuksen syntymisen kannalta oleellisia alueita ovat erityisesti suot. Runsassoissa valuma-alueilla virtaavat joet ovatkin yleisesti väritykseltään ruskeita humuksen vaikutuksen seurauksena. (Ympäristökeskus 2012.)

Pohjoisissa ruskeavetisissä vesissä suurin osa orgaanisesta aineksesta muodostuu liuenneista eloperäisistä aineista ja humusaineista. Humusaineet ovat kasvien ja eläinten epätäydellisen hajoamisen seurauksena syntyneitä orgaanisia aineita, jotka veteen liuetessaan antavat sille sen ruskeankeltaisen värin. (Ympäristökeskus 2012.). Suomen leveysasteiden pintavedet sisältävät suuria pitoisuuksia luonnollista orgaanista ainetta, joka on liennut veteen pääosin kolloidisessa muodossa. (Tuhkanen & Szabo 2011.)

NOM on kompleksinen, heterogeeninen matriisi. Se muodostuu orgaanisista yhdisteistä, joita löytyy kaikista luonnonvesistöistä. NOM:n yleisimmät rakenneosat ovat hiili, vety ja happi. Orgaanisen aineen alkuperästä riippuen, siihen voi olla liittynä myös typpeä ja rikkiä. NOM:n määrä ja laatu riippuvat pääosin ilmastollisista ja ympäristöllisistä tekijöistä. Sadevedessä NOMia on suhteellisen vähän, mutta siihen sekoittuu orgaanista ainesta maaltahuuhtoutumisen seurauksena. NOM:lla on myös merkittävä rooli metalli-ionien kuljettamisessa vesiolosuhteissa. (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011.)

2.1 Syitä NOM-määrän lisääntymiseen vesistöissä

Kasvihuoneilmiö, muutokset maaperän happamuudessa, lisääntynyt kuivuus, sekä sademäärät ovat lisänneet NOM-pitoisuutta vesistöissä viimeisen 10–20 vuoden aikana. Orgaanisen aineen pitoisuus ja laatu vaihtelevat vuodenajan mukaan. Onkin tärkeää pystyä karakterisoimaan ongelmalliset NOM-jakeet, jotta ne kyetään poistamaan vedenkäsittelyprosessista mahdollisimman tehokkaasti ja siten taata laadukas vedentuotanto. (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011.)

2.2 Orgaanisen aineen ongelmat koskien vedenkäsittelyä

Orgaanisen aineen vaikutus vedenpuhdistusprosesseihin on merkittävä, ja sen sisältämät ainesosat ovat erittäin ongelmallisia (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011). Luonnon orgaaniset aineet aiheuttavat ongelmia vedenkäsittelylaitoksilla mm. reagoiden desinfiointikemikaalien, kuten kloorin, kanssa (ScienceDaily 2006). muodostaen sivutuotteena mm.trihalometaania (ASA analytics 2012.).

NOM aiheuttaa ongelmia myös tukkimalla suodattimia sekä likaamalla mm. suolanpoistossa käytettäviä membraaneja (ScienceDaily 2006). NOM:n fraktioista erityisesti biopolymerit ovat vastuussa kalvojen orgaanisesta likaantumisesta (Huber, Mäntsälän Vesiseminaari 2012). Kalvojen likaantuminen onkin yksi teollisuuden haastavimmista ongelmista, kun halutaan kehittää kalvoteknologiaa käyttäviä sovelluksia (ScienceDaily 2006). Kaiken lisäksi NOM aiheuttaa esteettisiä haittoja, kuten väri-, maku- ja hajuhaittoja, sekä nostaa aktivoituneen hiilen käyttötarvetta sitä käyttävissä sovelluksissa. Osa NOM-partikkeleista kiihdyttää mikrobien kasvua sekä aiheuttaa korroosiota vedenkuljetussysteemeissä. NOM:n läsnäolo lisää vedenkäsittelylaitoksen kuluja mm. nostamalla kemikaalikustannuksia, sekä lisäämällä lietteenpoiston tarvetta. On tärkeää ymmärtää NOM:n fraktioiden käyttäytyminen vesiolosuhteissa, jotta voidaan paremmin ehkäistä niistä johtuvaa haittaa (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011).

3 NOM:n FRAKTIOINTI

NOM on sekoitus erilaisia orgaanisia yhdisteitä, jotka ovat rakenteeltaan ja seokseltaan erittäin monimutkaisia, eikä sen tarkkaa rakennetta ole kyetty selvittämään. Tämän vuoksi on luotu yksinkertaisempia malleja, joiden kautta ongelmaa on voitu lähestyä. NOMia onkin aikoinaan tarkasteltu kuin se olisi puhdas yhdiste tai rajoitettu seos yhdisteitä, jota voidaan lähestyä eri rakennemalleilla. (Leenheer 2007.)

Useiden lähteiden mukaan NOM jaetaan humusperäiseen sekä ei-humusperäiseen jakeeseen (Matilainen 2007; Asa Analytics 2012; Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011). Huberin mukaan näin ei kuitenkaan ole, vaan NOM on itsessään jo kattava ryhmä. Hänen mukaansa sen voi kuitenkin jakaa pienhiukkasfraktioon sekä liuenneeseen osaan (DOM, Dissolved Organic Matter). (LIITE 2/2.) Matilaisen ei-humusperäiseen ryhmään luettelamat aineet kuuluvat Huberin nimeämään biopolymeeriseen ryhmään, joka sisältää mm. aminohappoja, proteiineja sekä polysakkarideja. Myös Çeçen ja Aktaş ovat kirjassaan Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment Huberin kanssa täysin samaa mieltä NOM:n jaottelun suhteen. Science daily kommentoi kuitenkin osuvasti asiaan liittyen, ettei luonnon orgaanisilla aineilla ole tarkkaa rakennetta tai koostumusta, niitä ei voi kiteyttää ja niiden karakterisointi on erittäin hankalaa (ScienceDaily 2006.)

Koska NOM on luonteeltaan hapan, se voi reagoida metalli-ionien kanssa muodostaen komplekseja ja sitomalla niitä rakenteeseensa. Mm. kalsiumin, natriumin, magnesiumin ja cesiumin liukoisuuden vaikutusta orgaaniseen aineeseen on tutkittu. Tutkijoiden mukaan NOMiin liuenneella kalsiumilla on havaittu olevan erittäin negatiivinen vaikutus kalvojen likaantumiseen sekä suodattimien tukkeentumiseen. Magnesiumilla ja natriumilla on havaittu olevan vain vähän vaikutusta likaantumiseen. Cesiumilla taas havaittiin olevan melko voimakas vaikutus. (ScienceDaily 2006.)

3.1 Karakterisointi

NOM voidaan karakterisoida usealla eri tavalla, mm. koon, molekyyli­massan sekä polaari­suuden mukaan (MIEX-resins 2009). Luokiteltaessa koon mukaan se jaetaan POC:hen (Particulate Organic Carbon) (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011.) liuenneeseen osaan (DOC) sekä kolloidiseen osaan. Kolloidinen jae voi sisältää kooltaan pienhiukkasen ja liuenneen osan partikkeleita. Liennut orgaaninen hiili (DOC) voidaan taas karakterisoida pidemmälle sen polarisuuden kautta. Suurimman polarisuuden omaava jae on luonteeltaan hydrofobinen, ja se käsittää suurimman osan DOC:sta. Hydrofobisen osan partikkelit omaavat suurimman molekyyli­massan. (MIEX-resins 2009.)

3.2 NOM:n karakterisointi partikkelikoon perusteella

NOM:n ensimmäisen karakterisoinnin määritteeksi voidaan ottaa TOC, (Total Organic Carbon) eli näytteen sisältämä orgaaninen hiilimäärä, ja sen jakaminen liuenneeseen osaan (DOC eli Dissolved Organic Matter) ja hiukkasperäiseen osaan (POC eli Particulate Organic Carbon). POC kuuluu TOC-fraktioon, jonka hiukkaskoko $> 0,45 \mu\text{m}$, DOC taas $< 0,45 \mu\text{m}$. POC edustaa yleisesti TOC:sta vain noin 10 %:n osuutta. (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011.) Ympäristökeskuksen mukaan NOM voitaisiin jakaa partikkelikonsa mukaan kolmeen ryhmään, joita ovat: karkearakeinen aines, hienojakoinen aines POC ja liennut aines DOM (Ympäristökeskus 2012).

Suuri osa valuma-alueelta huuhtoutuvasta karkearakeisesta eloperäisestä aineesta (CPOM eli Coarse Particulate Organic Matter) on lähtöisin lehtikarikkeesta. Lehtikarikkeen hajoaminen vedessä on monivaiheinen prosessi, jossa siitä uuttuu veteen helposti liukenevia yhdisteitä. Maalta huuhtoutunut hienojakoinen aines taas on pääosin peräisin metsän karikerroksesta, suoturpeesta sekä tulvarannoilta. Pohjoisissa humuspitoisissa jokivesissä sitä syntyy myös humuksen saostumisen seurauksena. (Ympäristökeskus 2012.) POC on pääosin lietteen ja saven päällä olevaa orgaanista kasvi -ja eläinkunnan hajoamistuotetta. (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011.)

Valtaosa jokivesien orgaanisesta aineksesta on liuenneessa muodossa. Esimerkiksi humus on peräisin sekä maalla että vedessä tapahtuvasta eloperäisen aineksen hajoamisesta sekä uuttumisesta. Tähän luokkaan lukeutuvat kokonsa puolesta myös virukset sekä pienet bak-

teerit, joita ei kyetä erottamaan mekaanisesti veteen liuenneista aineista. Pohjoisissa ruskeavetisissä vesissä suurin osa orgaanisesta aineksesta muodostuu liuenneista eloperäisistä aineista ja humusaineista. Humusaineet ovat kasvien ja eläinten epätäydellisestä hajoamisesta syntyneitä orgaanisia aineita, jotka liuetessaan veteen antavat sille ruskeankellertävän värin. (Ympäristökeskus 2012.)

3.3 DOM

Vesistöihin liennuttua orgaanista materiaa kutsutaan DOM:ksi (Dissolved Organic Matter). DOM kuvaa veden orgaanisen aineen laatua paremmin kuin NOM, koska pinta- ja pohjavesien luonnollista orgaanista ainesta ja ihmisen toiminnan vaikutuksesta syntyneitä orgaanista ainesta on välillä vaikea erottaa toisistaan. DOM ei kuitenkaan ole vedenlaatua mittaava parametri, vaan siihen on omiaan DOC (Dissolved Organic Carbon) (Çeçen & Aktaş 2012).

DOM on kompleksinen sekoitus aromaattisia ja alifaattisia hiilivetyrakenteita, jotka ovat kiinnittyneet amidi-, karboksyyli-, hydroksyyli-, ketoni- ja lukuisiin pienempiin funktionaalsiin ryhmiin. Luonnonvesistöissä heterogeeniset molekyyliaggregaatit lisäävät DOM:n kompleksisuutta. DOM siis vastaa DOC:tä, mutta käsittää koko orgaaniseen molekyyliin mukaan lukien vedyn ja hapen määrän. Tästä syystä orgaanista ainesta on vaikea kvantifoida ja mittauksia orgaanisen hiilen suhteen on suositeltavaa. Luonnonvesistöissä heterogeeniset molekyyliaggregaatit lisäävät DOM:n kompleksisuutta. (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011.)

3.4 DOC

DOC kertoo hiilen konsentraation orgaanisisissa molekyyileissä, joita näytteessä on jäljellä 0,45µm:n kokoluokan suodatuksen jälkeen (Çeçen & Aktaş 2012). Brucknerin mukaan orgaaninen aines, joka läpäisee 0,7–0,22 µm kokoluokkaa olevan suodattimen, lasketaan DOC:ksi. (Bruckner 2012). Çeçe on määrittäessään siis huomattavasti tarkempi.

DOC voidaan jakaa kuuteen eri jakeeseen, joita ovat hydrofobiset hapot, emäkset ja neutraalit sekä hydrofiiliset hapot, emäkset ja neutraalit (Matilainen 2007).

3.5 TOC

TOC-parametri viittaa näytteen sisältämään kokonaishiilen määrään. Se siis muodostuu liuenneesta orgaanisesta hiilestä (DOC) sekä pienhiukkasia sisältävästä orgaanisesta hiilestä (POC) (Çeçen & Aktaş 2012). Termiä TOC käytetään yleensä synonyyminä NOM:n kanssa, koska luonnon järjestelmissä on yleensä vain merkityksetön osa kontaminantteja, jotka voidaan sekoittaa TOC:hen. Kuitenkin on tarpeellista tehdä erilliset mitaukset TOC -ja POC-pitoisuudelle (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011).

4 ORGAANISEN AINEEN KULKEUTUMINEN PROSESSIVETEEN

Orgaaninen aines voi päätyä vesi-höyrykiertoon vahingossa, esimerkiksi voiteluaineiden tai jäähdytysveden mukana, tai teknisistä syistä, kuten lauhteenpoistohartsien depolymerisoinnin johdosta. Yleensä orgaaninen materiaali päättyy kuitenkin prosessikiertoon lisäveden mukana. Tämä tapahtuu laitoksissa, joissa lisävesi tuotetaan pintavedestä ja tuodaan prosessiin ilman käänteisosmoottista käsittelyä. On otettava huomioon, että tällaisessa tapauksessa höyry-vesikiertoon kulkeutuu paljon suurimolekyyllisiä orgaanisia yhdisteitä, erityisesti biopolymeerejä. Hydrotermisten olosuhteiden alaisina biopolymeerit hajoavat orgaanisiksi hapoiksi, pääosin etikkahapoksi. Orgaanisen aineella on havaittu myös olevan ominaisuus piilottaa yhdisteisiinsä halogeeneja (Huber 2003.), jotka kuumentamisen seurauksena tulevat esiin yhdisteen hajotessa (Huber 2012).

Taulukkoon 1, on koottu erään autoklaavitestien tulokset. (Autoklaavitestistä on myöhemmin lisää tietoa.) Taulukosta voidaan nähdä, miten kloori -ja fluoripitoisuudet kasvavat biopolymeerejä kuumennettaessa. Alussa niiden pitoisuus oli pieni tai sitä ei havaittu olevan ollenkaan. Kuumennuksen seurauksena biopolymeerijakeet kuitenkin hajoavat, ja niiden sisältämät halogeenit tulevat esiin.

TAULUKKO 1: Kloorin ja fluorin ilmaantuminen autoklaavitestissä (Huber 2012.)

Compound (in ppb)	Before degradation	after 7 days 260 °C	after 7 days 300 °C
TOC	94,3	64,6	53,7
Sum THM	0,5	n.d.	n.d.
Fluoride	trace	0,3	1,2
Chloride	0,9	5,7	9,4
Bromide	n.d.	trace	trace
Glycolate	n.d.	4,8	trace
Formate	n.d.	0,6	trace
Acetate	n.d.	20,1	20,5
Propionate	n.d.	2,8	7,9

Chloride was bound
to Biopolymers!
NOT detected by
THM and AOX!
This is TOX!

“...the Make-Up water contribution to chloride represented half of the 20 ppb maximum limit stated in EPRI guidelines”.

4.1 Orgaanisten aineiden käyttäytyminen vesi-höyry kierrossa

Orgaanisien aineiden käytöstä vesi-höyrykierrossa ei voida tarkkaan selittää. Yleisesti ottaen orgaaninen aines on termisesti epästabiili, ja siinä tapahtuu muodonmuutoksia hydrotermisissä olosuhteissa. Varsinkin biopolymeerien käyttäytyminen pitää ottaa huomioon, sillä ne ovat yleensä hallitsevin orgaaninen ryhmä lisävedessä. Hydrotermisissä olosuhteissa biopolymeerit hapettuvat hapoiksi, pääasiallisesti etikkahapoksi. Toisten orgaanisten ryhmien käytöksestä on keskusteltu kiihkeästi. Fulvohappoja ei pitäisi olla läsnä vesi-höyrykierrossa, paitsi jos niitä ei ole täysin onnistuttu poistamaan anionihartsin regeneroinnissa. (Huber 2003.)

4.2 TOC:n alkuperä lisävedessä

Kirjallisuudessa on usein pidetty lisäveden hallitsevana ja siten vaikuttavana komponenttina humushappoja. Tämä on kuitenkin osoitettu vääräksi, sillä humushappojen konsentraatio luonnonvesissä on lähes olematon. Fulvohappo on todellisuudessa hallitseva komponentti, molemmat ovat toki humussubstanssien alaryhmiä. Fulvohappoja ei kuitenkaan tulisi ilmetä lisävedessä, sillä niillä on korkea, negatiivinen varaustiheys verrattuna massaan. Täten ne on helppo poistaa heikolla ja vahvalla, perinteisellä anioninpoistohartsilla tai käänteisosmoottisella käsittelyllä. Mikäli humusperäisiä aineita löytyy demineralisoidusta vedestä, silloin on vaarana anionihartsifilttereiden likaantuminen. Mikäli humusperäisiä aineita ei saada desorptoitua regeneraatioissa, ne leviävät kaikkialle hartsikerroksiin. (Huber 2003.)

4.3 Autoklaavitesti

Muutamia vuosia sitten julkaistiin huolellinen ja hyvin suunniteltu koe, jossa lisävetenä käytettiin kanadalaisen St. Lawrence -joen vettä. Vesi demineralisoitiin, jonka jälkeen se konsentroitiin käänteisosmoosin avulla kertoimella 175. Konsentraatti analysoitiin fraktiaalisella eluutiolla, useilla hartseilla, ja huomattiin, että pääkomponenttina olivat HMW-neutraalit. Tämä oli yhtäpitävää biopolymeerien määritelmän kanssa. Konsentraatti asetettiin autoklaaviin ja mittavan puhdistamisen jälkeen saatettiin happivapaaksi sekä suurilta osin myös hiilidioksittomaksi. Näyte altistettiin 270 °C:n ja 300 °C:n kuumuuteen. Näyttei-

tä pidettiin lämpötiloissa 5 ja 7 päivää. Tämän kokeen päätarkoitus oli tutustua orgaanisen materiaalin käyttäytymiseen paineistetuissa vesireaktoreissa. Reaktiotuotteet analysoitiin kaasukromatografi/massaspektrometrillä, sekä ionikromatografilla. (Huber 2003.)

300 °C:ssa TOC-pitoisuus laski 94:stä 54 $\mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$. Orgaaniset hapot (glykolaatti, formiaatti, asetaatti, propaanaatti) eivät olleet läsnä demineralisoidussa vedessä, mutta muodostuivat hydrotermisen reaktion seurauksesta. Etikkahappoa muodostui eniten. Glykolaattia sekä formiaattia muodostui välireaktiona, mutta ne hapettuivat pidemmällä aikavälillä hiilidioksidiksi, jota muodostuikin toiseksi eniten. Jos oletetaan, että orgaaninen aine on pääasiassa biopolymeeristä aineesta, voidaan odottaa noin 20 % biopolymeereistä muuttuvan etikkahapoksi sekä hiilidioksidiksi. (Huber 2003.)

Ohessa on karsittu taulukko tuloksista. Taulukko 2 on käytännössä sama, jonka jo aiemmin esitin (TAULUKKO 1). Tällä kertaa päähuomio on kuitenkin TOC-pitoisuuden laskussa, sekä asetaatin muodostumisessa, kun alkuperäisessä vedessä sitä ei ollut. Asetaattia muodostuu, kun biopolymeerejä kuumennetaan korkeissa lämpötiloissa. Muodostunut asetaatti on biopolymeerien hajoamistuotetta.

TAULUKKO 2. Asetaatin muodostuminen (Huber 2012.)

Compound (in ppb)	Before degradation	after 7 days 260 °C	after 7 days 300 °C
TOC	94,3	64,6	53,7
Sum THM	0,5	n.d.	n.d.
Fluoride	trace	0,3	1,2
Chloride	0,9	5,7	9,4
Bromide	n.d.	trace	trace
Glycolate	n.d.	4,8	trace
Formate	n.d.	0,6	trace
Acetate	n.d.	20,1	20,5
Propionate	n.d.	2,8	7,9

5 VEDENKÄSITTELYPROSESSIT

Vedessä oleva NOM aiheuttaa ongelmia prosesseille, ja se tulisi poistaa vedestä useasta syystä. Näitä ovat mm. seuraavat (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011.):

- 1) aiheuttaa organoleptisia haittoja, kuten väri-, maku -ja hajuhaittoja
- 2) reagoi desinfiointikemikaalien kanssa, heikentäen niiden tehoa ja lisää siten niiden syöttötarvetta
- 3) aiheuttaa desinfiointikemikaalien kanssa reagoidessaan haitallisia sivutuotteita
- 4) vaikuttaa prosessin suunnitteluun, käyttöön ja huoltoon
- 5) vaikeuttaa stabiilisuutta ja heikentää epäorgaanisten partikkeleiden poistoa
- 6) lisää radikaalisti koagulanttien käyttö määrää
- 7) aiheuttaa korroosiota prosessissa
- 8) lisää biologista aktiivisuutta putkistoissa
- 9) haittaa pääprosessien membraaneja tukkimalla niiden huokosia ja laskemalla tuotantokapasiteettia.

5.1 Erotusmenetelmien periaate

Koska humussubstanssit (HS) ovat molekyylikooltaan suuria (10,000–100,000 Da), on mahdollista poistaa molekyylit jo alkuvaiheessa seulomalla ne esimerkiksi tiukan membraanin lävitse. HS-molekyylit ovat negatiivisesti varautuneita veden normaali pH:ssa, joten ne kyetään koaguloimaan adsorboimalla ne esimerkiksi johonkin metallihydroksidiin ja lopulta poistamaan flokkulaation avulla. Negatiivisen varauksensa ansiosta, HS-molekyylejä voidaan myös poistaa ioninvaihdon avulla. Koska HS kuuluu luonnon hajoamisessa tapahtuvan prosessin loppupäähän, se ei käytännössä hajoa enää pienempiin osiin. On kuitenkin mahdollista käyttää vahvoja hapettimia, joiden avulla hajoamisprosessia voidaan tehostaa. Molekyylit hajoavat pienemmiksi, biohajoaviksi komponenteiksi, jotka on helppo poistaa biosuodatuksen (BAC) avulla. (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011.)

5.2 Tehostettu koagulaatio

Tehostettua koagulaatiota on käytetty useissa kohteissa perinteisenä NOM:n poistomenetelmänä. Prosessi vaatii korkeita koagulanttiannoksia sekä tarkkaa pH-kontrollia, joka johtaa lisääntyneeseen liejuntuottoon sekä lisäkustannuksiin (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011).

5.2.1 Koagulaation teoriaa

Koagulaation ja flokkulaation tarkoituksena on destabiloida vedessä olevat varautuneet kolloidiset partikkelit (The Water Treatments 2012). Koagulaatio on prosessi, jossa kolloidien kaksoiskerroksen repulsiopotentiaalia pyritään vähentämään, ja tämän seurauksena alkaa mikroflokkien muodostuminen. Mikroflokkit törmäilevät toisiinsa ja muodostavat suurempia kokonaisuuksia eli flokkeja. Kemiallinen koagulaatio saavutetaan lisäämällä epäorgaanisia koagulantteja, kuten alumiini- tai rautasuoloja (Matilainen 2007). Rautapohjaisten koagulanttien, kuten esim. ferrikloridin, on havaittu poistavan NOMia tehokkaammin kuin alumiinipohjaisten koagulanttien (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011). Koagulanttien määrä tulisi optimoida siten, että niitä tarvittaisiin mahdollisimman vähän, saostamaan maksimaalinen määrä NOM:ää sekä muita partikkeleita. (Matilainen 2007). Maksimaaliseen NOM:n poistoon soveltuvat pitoisuudet eivät kuitenkaan välttämättä sovellu sameuden poistoon (Van Nieuwenhuijzen ym. 2011).

5.2.2 Koagulaation onnistuminen

Koagulaation tehokkuus NOM:n poistossa riippuu useista tekijöistä, kuten koagulantin tyypistä ja annosmäärästä, pH:sta, lämpötilasta, sekä NOM:n ja muiden partikkeleiden ominaisuuksista (koko ja hydrofobisuus). Orgaanista ainesta poistetaan neutraloimalla partikkelien varauksia adsorboimalla sekä muodostamalla niistä kompleksi-ioneita ja myöhemmin liukenemattomia aggregaatteja koagulanttien sisältämien metalli-ionien avulla. Näiden mikropartikkelien pidempiaikainen agglomerointi johtaa flokkien muodostumiseen. (Matilainen 2007.)

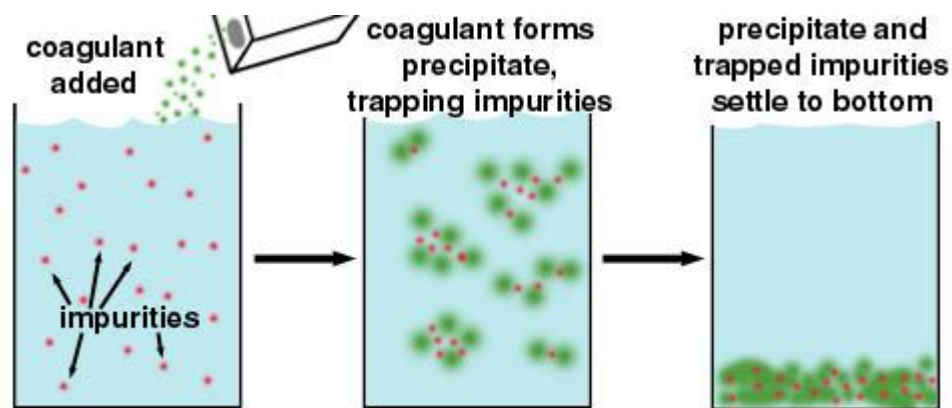
Tehostettu koagulaatio soveltuu yleisesti vain hydrofobisten humussubstanssien poistoon sekä polaarittomien tai vähähappoisen luonteen omaavien partikkeleiden poistoon (Van

Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011). Korkeamoolimassaisten (HMM eli High Molar Mass), hydrofobisten jakeiden on epäilty olevan aromaattisia ja koostuvan pääosin humushapoista (Matilainen 2007). Humushapot ovat aromaattisempia kuin fulvohapot. Fulvohapot taas ovat aromaattisempia kuin hydrofiiliset hapot (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011). Pienimoolimassaisten (LMM eli Low Molar Mass)- ja keskiraskaiden jakeitten (IMM eli Intermediate Molar Mass) taas oletetaan koostuvan pääosin fulvohapoista. Tästä johtuu koagulaation tehokkuus raskaiden jakeitten poistossa ja tehottomuus kevyempien partikkeleiden kohdalla (Matilainen 2007).

5.2.3 Koagulaation kehittäminen

Molekyylejä, joissa on useita happoryhmiä, ei saada helpolla destabiloitua koagulaation avulla. LMM-yhdisteissä on yleensä suuri karboksyylihapporyhmäpitoisuus. On kuitenkin havaittu, että jopa erittäin pienen molekyyli­massan omaavia yhdisteitä kyetään poistamaan 40 %:iin asti raakavedestä, mikäli koagulaatiota tehostetaan anionisilla polyelektrolyy­teillä. Kationisten polyelektrolyyttien käytöllä taas ei havaittu olevan vaikutusta NOM-poistumaan. (Matilainen 2007.) Koagulaatiota edistyksellisempiä menetelmiä vaaditaan poistamaan hydrofiilistä, ei-humuseräistä NOM:ia. (Van Nieuwenhuijzen ym. & Van der Graaf 2011).

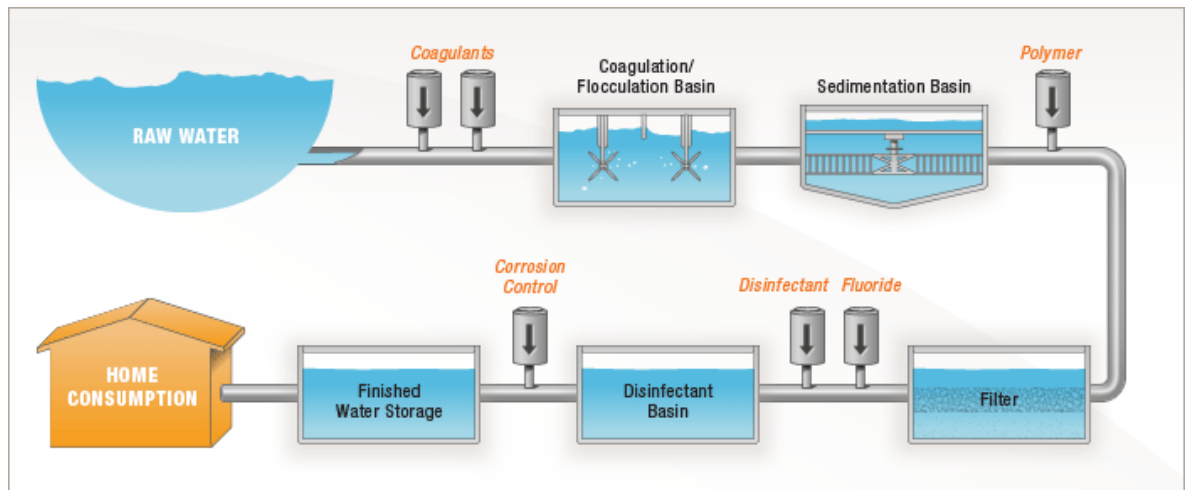
Kuviossa 1 negatiivisesti varautuneita partikkeleita sisältävään veteen lisätään koagulanttia. Koagulantti poistaa partikkeli­en varauksen, jolloin ne alkavat lähenemään toisiaan. Lopulta epäpuhtaudet laskeutuvat säiliön pohjalle.



KUVIO 1. Koagulantin toiminta (The Water Treatments 2012.)

5.2.4 Esimerkki koagulaatioprosessista

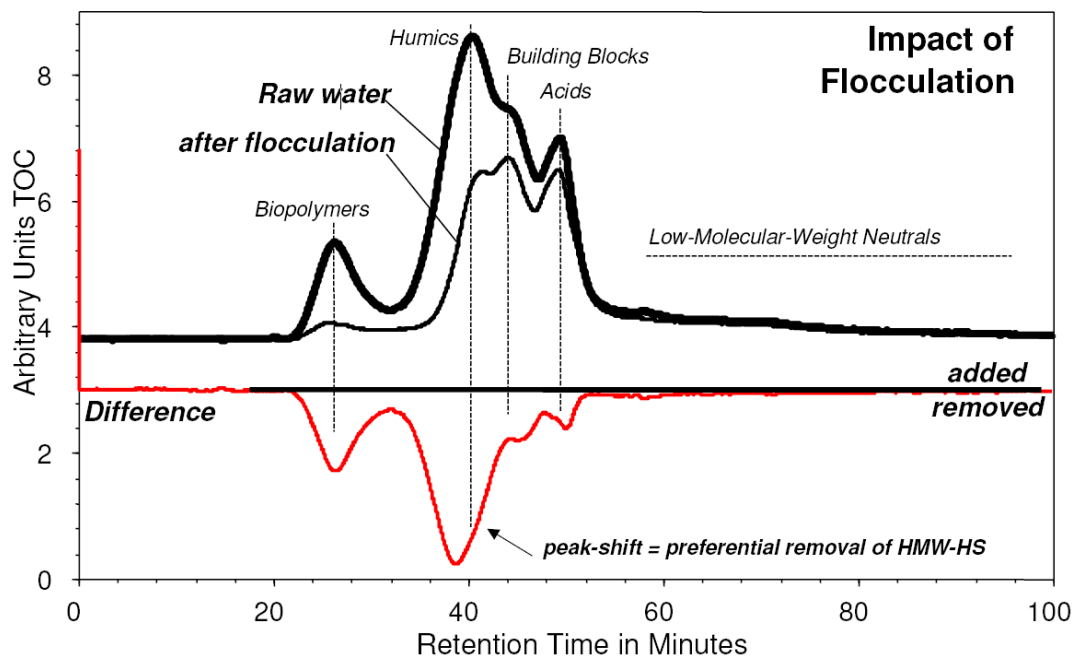
Kuviossa 2 on esitetty Denver Waterin koagulaatio/flokkulaatioprosessi. Koagulaatioprosessi koostuu viidestä eri vaiheesta, joista ensimmäisenä on koagulointi/flokkulointi. Siinä raakavesi johdetaan sekoitusaltaisiin, joissa veteen lisätään alunaa sekä polymeerejä, toisiinsa myös kalsiumhydroksidia sekä hiilidioksidia. Tämä saa aikaan pienten partikkelien tarttumisen toisiinsa ja muodostumisen suuremmiksi partikkeleiksi. Liuos johdetaan sedimentointialtaaseen, jossa flokit muodostuvat niin suuriksi ja painaviksi, että ne lopulta laskeutuvat altaan pohjaan ja muodostunut sedimentti poistetaan. Kolmantena vaiheena prosessissa on suodatus. Vesi suodatetaan hiekkasuotimien tai vaihtoehtoisesti hiilisuodattimien lävitse. Tämä on laitoskohtaista. Suodattimilla saadaan poistettua vedestä sameutta sekä pienemmät partikkelit. Suodattimet läpäistyään veden tulisi olla kirkasta. Neljäs prosessivaihe on desinfiointi, jossa jäljelle jääneet bakteerit, virukset ja muut mikrobit saatetaan vaarattomiksi. Vesi desinfioidaan ennen sen johtamista varastoaltaisiin. Viimeisenä on vuorossa korroosiokontrolli, jossa veteen lisätään emäksistä ainetta, yleensä natriumhydroksidia. Saattamalla pH hieman emäksisen puolelle vältetään vedenjakeluputkiston syöpyminen. (Denver Water 2012.)



KUVIO 2. Esimerkki koagulaatioprosessista (Denver Water 2012.)

5.2.5 LC-OCD analyysi prosessin onnistumisesta

Kuviossa 3 on analysoitu koagulaatio/flokkulaatioprosessin onnistumista LC-OCD-laitteistolla. Kuvaajasta huomaa selvästi, miten raskaan molekyylimassa (HMW) humus-substanssit ja biopolymeerit saadaan poistettua tehokkaasti flokkuloinnin avulla. Kevyempien jakeiden kohdalla flokkuloinnin merkitys on erittäin vähäistä. (Huber 2012.)



KUVIO 3. Flokkulaatioprosessin analysointi (Huber 2012.)

5.3 BAC – Biologisesti aktivoitu hiilisuodatus

BAC-suodatus on uusi ja mielenkiintoinen sovellus. Suodattimen sisältämät mikrobipopulaatiot syövät TOC:n sisältämiä ainesosia, kuten esim. biopolymeerejä. Raakavetenä voidaan käyttää huonolaatuistakin pintavettä, jonka TOC-pitoisuus voi olla jopa $5 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$. BAC-suodatuksella voidaan tuottaa tällaisesta vedestä erittäin hyvälaatuista lisävetä, TOC-pitoisuudeltaan $100 \mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$. (Huber 2003.)

70-luvulla huomattiin mikro-organismien hyödyllisyys AC-suodattimissa (Activated Carbon). Havaittiin, että suodattimen kyky ei perustunutkaan adsorptioon, vaan laajalti mikrobien toimintaan hiilisuodattimissa sekä osittain myös hiekkasuodattimissa. Huomattiin, että mikrobit kykenivät poistamaan biogeenistä orgaanista ainesta (BOM eli, Biogenic Organic

Matter) (Huber & Kohler 10-2/2004.) BOM on biopolymeerien, LMW-happojen sekä LMW-neutraalien yhteisnimitys (LIITE 5/2). Talousvesikäsittelyssä tämän on huomattu vähentävän bakteerien kasvua putkistossa sekä alentavan AOX- ja THM-arvoja, joita yleensä syntyy desinfioinnin jälkeen (mikäli käytetty kloorausta) (Huber & Kohler 10-2/2004).

Saksassa asennettiin aikoinaan Mülheimin vedenkäsittelylaitokselle BAC-suodattimia. Lisätäkseen mikrobien toimintaa vesi otsonoitiin ennen sen saapumista suodattimille. (Huber & Kohler 10-2/2004.) Biologisen aktiivisuuden lisääminen esiotsonoinnilla pidentää AC-filttereiden käyttöikää ja vähentää kustannuksia aktiivihiihen regenerointivaiheessa (Matilainen 2007). Tämä tekniikka sai nimekseen Mülheimin prosessi. BAC-suodatus ei ole kuitenkaan noussut suosioon sen haittapuolien vuoksi. (Huber & Kohler 10-2/2004).

5.3.1 BAC:n haittapuolet

BAC-suodattimet ovat yleensä anaerobisia, eikä niitä suositeta juomavesiteollisuudessa. Epäedullisissa olosuhteissa sulfaatti saattaa pelkistyä, josta seuraa hajuhaittoja. BAC-suodattimet vapauttavat suuria määriä bakteerikantaansa. Tästä ei käytännössä ole haittaa niin kauan kuin bakteerit eivät löydä tarpeeksi ravintoa kehittyäkseen. (Huber & Kohler 10-2/2004.)

Bakteerien kasvu riippuu kasvualustasta ja jäljellä olevasta desinfioinnista. Eräs keino kasvun estämiseksi on rajoittaa ravinnon määrää. Ravintoaineita syntyy myös prosessin aikana mm. hapettumisen (otsonoinnin) kautta (Matilainen 2007). Yleensä ravinnon määrä (BOM) vähenee suodattimessa niin, että tästä ei ole haittaa. On olemassa kuitenkin laatu-testi (HPC, eli Heterotrophic Plate Count) joka mittaa mikrobikasvustoa orgaanisissa substraateissa. Luonnollisesti BAC:n jälkeen on havaittavissa melko korkeita arvoja. Sitä mitä BAC:ssä tapahtuu, ei tiedetä vielä tarkkaan. Vaikka analyysilaitteet ovat kehittyneet, on mahdotonta päästä tarkkailemaan läheltä, mitä suodattimessa tapahtuu. (Huber & Kohler 10-2/2004.)

5.3.2 BAC-käsittelyn hyöty

BAC-käsittelyllä saavutetaan parempilaatuista kattiloiden syöttövettä orgaanisen aineen suhteen. Tällä menetelmällä kyetään saamaan myös alempi johtokyky höyrykondensaateille sekä alhaisempi korroosioriski vesi-höyrykierrossa. BAC:n avulla voidaan korvata koagulaatio/flokkulaatioprosessit esimerkiksi dynaamisella hiekkasuodattimella tai ultrasuodatuksella. BAC:llä voidaan poistaa tehokkaasti organokloorisia yhdisteitä pintavesistä, sekä vähentää kloorin aiheuttamaa korroosioriskiä vesi-höyrykierrossa. Menetelmällä kyetään poistamaan myös hapettimia lisävedestä sekä ehkäisemään orgaanista likaantumista kationi- ja anionipatjoissa. Tämän ansoista paine ei pääse kasaantumaan kationipatjoissa ja pysytään saavuttamaan matalat ja vakaat pesuajat hartsin regeneroinnin suhteen, eikä suolavesipesua oletettavasti enää tarvita. Myös anionisuodattimen pitoisuudet pysyvät tasaisena, eikä ennen aikaista piidioksidin karkaamista tapahdu. Membraanisysteemeihin BAC vaikuttaa mm. vähentämällä huomattavasti puhdistuskierron tarvetta UF-, NF- ja RO-systeemeissä. BAC on kaiken lisäksi luonnonmukainen ja ympäristöystävällinen sovellus, joka vaatii minimaalista valvontaa sekä huoltoa. Menetelmän ansiosta kyetään prosessiveinä käyttämään pintavettä arvokkaan pohjaveden sijasta, (Huber & Kohler 10-2/2004.)

Sen lisäksi, että BAC poistaa biogeenistä orgaanista ainesta, se poistaa myös geogeenistä orgaanista ainesta, erityisesti humussubstansseja. On havaittu, että BAC-suodattimessa humusaineet eivät adsorboidu, vaan ne muuntuvat hiilidioksidiksi. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että taloudellisempi toiminta koagulointi/flokkulaatioprosessille voidaan ottaa käyttöön, kun BAC asennetaan. Huomattavia säästöjä saadaan tässä vaiheessa. Esimerkiksi jäähdytysvettä, jota muodostuu hiilenpoistossa, voitaisiin käyttää suoraan BAC:n syöteveinä, ja toisen asteen koagulointi/flokkulaatio, joka tapahtuu rautasuolojen avulla, voitaisiin jättää prosessista kokonaan pois. Toisissa kohteissa, joissa jäähdytysvettä valmistetaan, itsestään puhdistuvat mekaaniset suodattimet voisivat tehdä työn. Kaikkein tärkein vaatimus BAC-syötevedelle on poistaa partikkelit ja mikropartikkelit, jotka saattavat tukkia ensimmäisen suodattimen. (Huber & Kohler 10-2/2004.)

AOX (eli Activated Carbon Adsorbable Organic Halogens) on organokloorinen yhdiste, jolla on erityisesti adsorboiva ominaisuus. Pintavesissä esiintyvä AOX on suhteellisen helppo poistaa anionisuodattimilla. Kuitenkin toiset organoklooriset yhdisteet, kuten THM (eli trihalometaani) eivät poistu suodattimissa. On olemassa myös organokloorisia yhdistei-

tä, jotka eivät reagoi AOX- tai THM- analyysihin. Näistä esimerkkinä ovat mm. trikloorietikkahappo, joka on erittäin yleinen sivutuote kloorausprosessissa. BAC antaa erittäin hyvän suojan organokloorisia yhdisteitä vastaan. (Huber & Kohler 10-2/2004.)

Koska hiili on tehokas pelkistin, se sieppaa nopeasti hapettimet, kuten kloorin, klooridioksidin, otsonin sekä peroksidit. Jos hapettimia ei saada poistettua, ne aiheuttavat kationihartsin hitaan hajoamisen. Tämän seurauksena vapautuu polystyreeni-sulfonaatteja, jotka aiheuttavat anionisuodattimien likaantumisen. (Huber & Kohler 10-2/2004.)

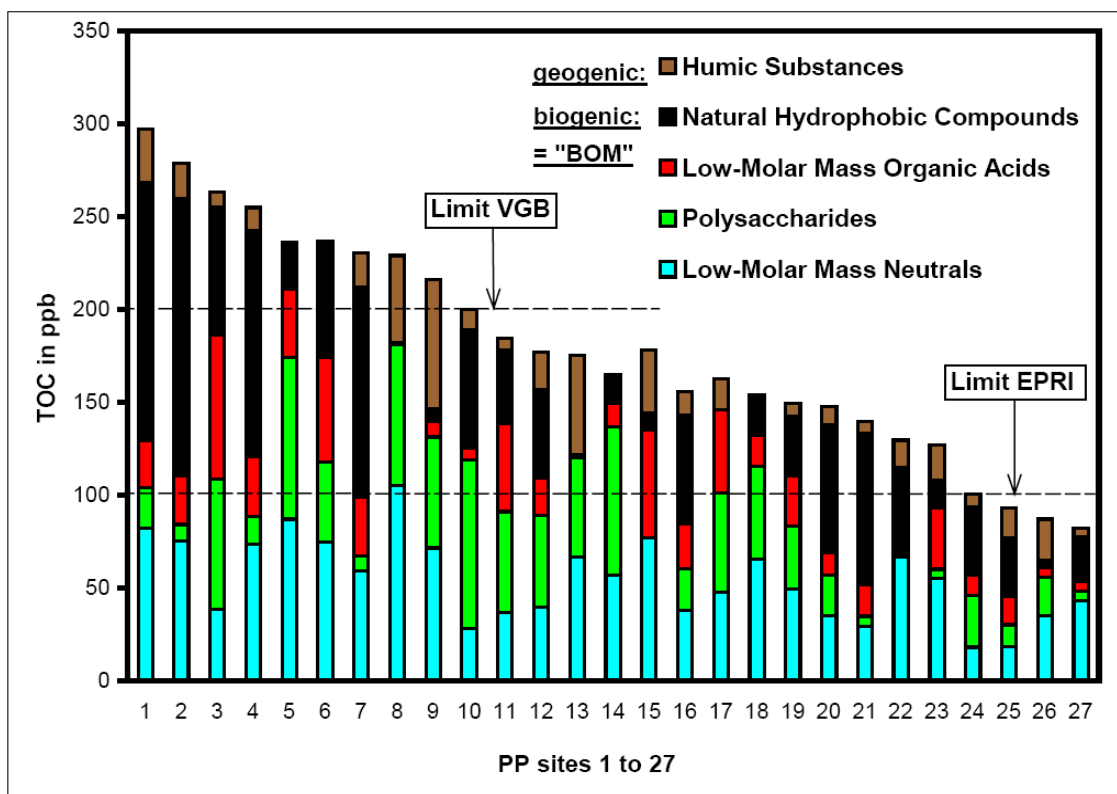
DOC-LABORIN tekemissä LC-OCD- testeissä huomattiin, että melkein kaikki anioninvaihtohartsien likaantumisista vastuussa ollut orgaaninen aines kuului rakennusryhmään. Rakennusryhmä on humussubstanssien hapettumistuotteita (Lin, Munroe, Joseph, Henderson & Ziolkowski 2012.) tai humuksen anionisia hajoamistuotteita. BAC:lla on mahdollista puhdistaa vedestä humusta sekä rakennusryhmään kuuluvia aineita tehokkaasti. Käytännöllä BAC- suodatinta ioninvaihtosuotimet pysyvät paremmassa kunnossa ja välttyvät orgaaniselta likaantumiselta. Kationinvaihtohartseilla on taas toinen ongelma, nimittäin biopolymeerit sekä HMW-humiinit. Nämä saostuvat matalassa pH:ssa, jota tarvitaan kationinvaihtoprosessissa, ja tämä saattaa aiheuttaa paineen nousua suodattimessa ja suodattimen kapasiteetin alenemista sekä häiritä happoregeneroinnin jälkeisiä prosesseja. (Huber & Kohler 10-2/2004.)

5.3.3 BAC teollisuusveden valmistuksessa

Biologisesti aktivoitu hiilisuodatus sisältää ongelmia talousvettä valmistettaessa, mutta soveltuu erinomaisesti teollisuusveden valmistamiseen. On erittäin suotavaa poistaa niin paljon biogeenistä orgaanista materiaa kuin mahdollista. BOM on pääosin ionitonta, ja siten sitä ei saada poistettua kunnolla suolanpoistossa. Jotkut BOM:n ainesosat ovat suurmolekyyllisiä, ja ne ovat vastuussa orgaanisesta likaantumisesta. Toisia hyötykohtia ovat BAC:n antama suoja organokloorisia yhdisteitä vastaan. Tämä on seikka joka ei ole saanut ansaitsemaansa arvoa. (Huber & Kohler 10-2/2004.) BAC-suodattimen avulla voidaan myös vähentää biohajoavan orgaanisen aineen, erityisesti LMM-aineiden pitoisuuksia lopputuotteessa (Matilainen 2007).

5.3.4 Vaikutus kattilan syöttöveden laatuun

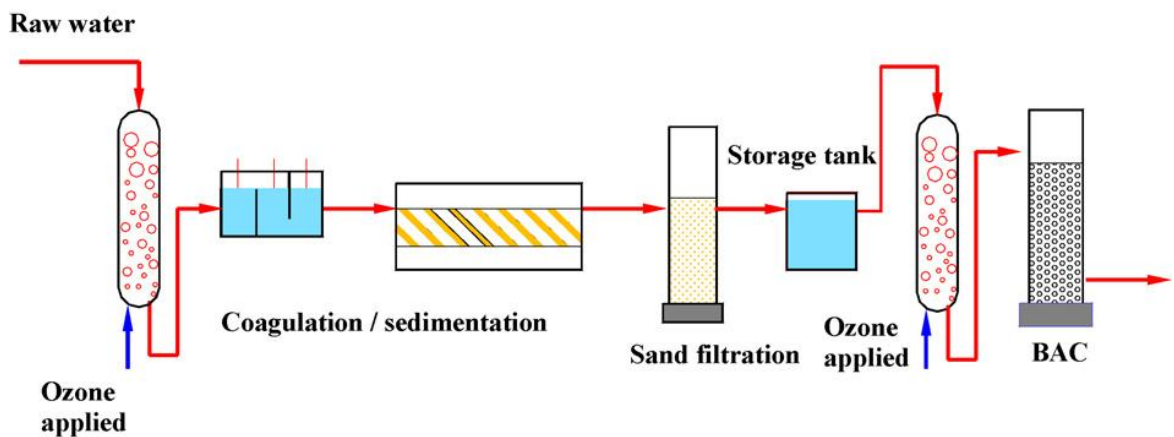
Vuonna 1999 havaittiin DOC-LABORin tekemässä tutkimuksessa, jossa käytettiin syötevetenä pintavettä ja puhdistusmenetelmänä perinteistä suolanpoistoa, ettei suurin osa kattiloiden syöttövedestä löytyneistä orgaanisista yhdisteistä ollutkaan humussubstansseja, kuten aikaisemmin oli oletettu, vaan matalaionisia tai ionittomia orgaanisia aineita, kuten biopolymeerejä, LMW-neutraaleja sekä luonnollisia hydrofobisia yhdisteitä. Käänteisosmoosilla (RO eli Reverse Osmosis) voidaan poistaa BOM tehokkaasti, mutta RO on silti melko kallis menetelmä, ja pitkällä aikavälillä sen käyttöä on vaikea arvioida. Tutkimuksen mukaan koagulaatio pintaveden esikäsittelynä ennen suolanpoistoa ei ole tarpeeksi tehokas menetelmä tuottamaan tarpeeksi laadukasta prosessivettä. Kuitenkin käyttämällä BAC-suodatusta tavoitteeseen on helpompi päästä. Kuviossa 4 on mitattuna 27 eri eurooppalaisen laitoksen kattiloiden syöttöveden laatu. (Huber & Kohler 10-2/2004.)



KUVIO 4. Kattilan syöttövedenlaatu mitattuna 27 eurooppalaisessa laitoksessa (Huber & Kohler 10-2/2004.)

5.3.5 Esimerkki vedenpuhdistusprosessista BAC-suodattimen avulla

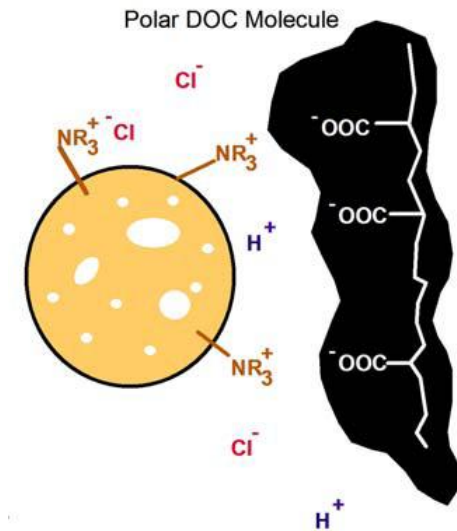
Kuviossa 5 on esitetty vedenkäsittelyprosessi, jossa käytetään hyväksi BAC-suodatusta. Raakavesi hapetetaan ensin otsonitankissa. Hapettamisen ideana on säästää kemikaaleja koagulaatiovaiheessa, sillä veden pH muuttuu raudan ja mangaanin poiston suhteen edullisemmaksi eli emäksisemmäksi. Hapettamisen jälkeen vesi saatetaan jo edellä esitetyn koagulaatio/sedimentaatio- sekä hiekkasuodatusvaiheiden lävitse (KUVIO 2). Tämän jälkeen vesi johdetaan välivarastoon ja sitä kautta toiseen otsonointitankkiin, jossa Mülheimin prosessin mukaisesti mikrobit aktivoidaan, ennen BAC-suodatusta. Lopulta vesi suodatetaan BAC-suodattimen lävitse, johon suurin osa jäljellä olevista orgaanisista aineista jää. (Huang, Senesi, & Xing 2009.)



KUVIO 5. Vedenkäsittely BAC-suodattimen avulla (Huang ym. 2009.)

5.4 Ioninvaihto MIEX-prosessilla

Suuri osa DOC:stä on polaarista (hydrofobista, transfiilistä sekä hydrofiilistä), joten käytännössä mitä tahansa DOC-fraktiota kyetään potentiaalisesti poistamaan anioninvaihdon kautta. Anioninvaihtohartsit poistavat DOC:tä vaihtamalla hartsin pinnalla olevan kloridi-ionin polaariseen liuenneseen ja kolloidiseen materiaan. Hartsit kyetään helposti regeneroimaan natriumkloridiliuoksella. (MIEX-resins 2009.) Kuviossa 6 on kuvattu polaarisen DOC:n vaihtoperiaate hartsilla.



KUVIO 6. Polaarisen DOC:n vaihtoperiaate hartsilla (MIEX-resins 2009.)

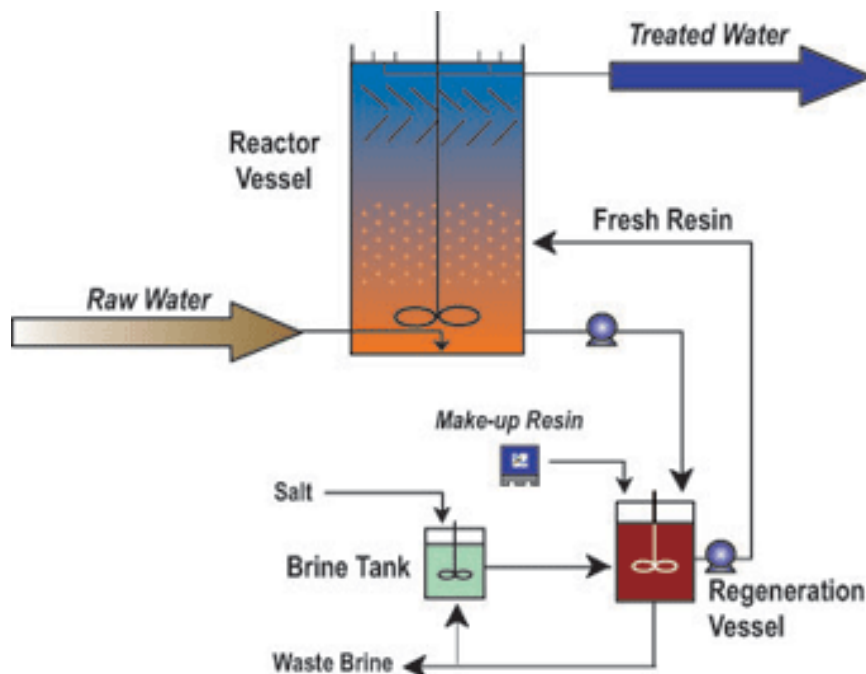
On havaittu, että ioninvaihto poistaa varsinkin korkean varaustiheyden sekä keskimatalan moolimassan omaavia orgaanisia partikkeleita, jotka koostuvat hydrofobisesta ja hydrofiilisestä fraktiosta. Ioninvaihtoa voidaan näin ollen käyttää yhdessä koagulaation kanssa, jolloin koaguloimalla saadaan poistettua matalamman varaustiheyden omaavia, raskaampia hydrofobisia partikkeleita. Perinteisesti ioninvaihtoa ei ole käytetty membraanisuodatuksen esikäsittelyssä. Kuitenkin sekapeti- ja leijupeti-ioninvaihdon myötä tämä on tullut mahdolliseksi. (MIEX-resins 2009.)

5.4.1 MIEX-prosessin kuvaus

MIEX-prosessi käyttää leijupeti-ioninvaihtoreaktoria DOC:n poistamiseksi. Samalla se sallii sameuden kulkeutua reaktorin läpi jatkokäsittelyssä tapahtuvaa poistoa varten (MIEX-resins 2009). MIEX-hartsit on suunniteltu varta vasten jatkuvatoimiseen ioninvaihtoprosessiin. Hartsihelmien suuren pinta-alan vuoksi ioninvaihto voidaan suorittaa seka- tai leijupetireaktorissa erittäin matalilla hartsipitoisuuksilla sekä lyhyellä viipymäajalla. Hartsihelmien magneettisten ominaisuuksien ansiosta muodostuu agglomeraatteja, jotka laskeutuvat nopeasti tai muuttuvat juokseviksi korkeissa hydraulisissa olosuhteissa ja sallivat näin ollen pienen kulutuksen prosessissa. MIEX:iä voidaan soveltaa kahteen eri reaktori-kokoonpanoon: korkea-asteiseen (High Rate Configuration) ja kaksitasoiseen kokoonpanoon (Dual Stage Configuration). (Orica Watercare1 2012.)

5.4.2 Korkea-asteinen kokoonpano

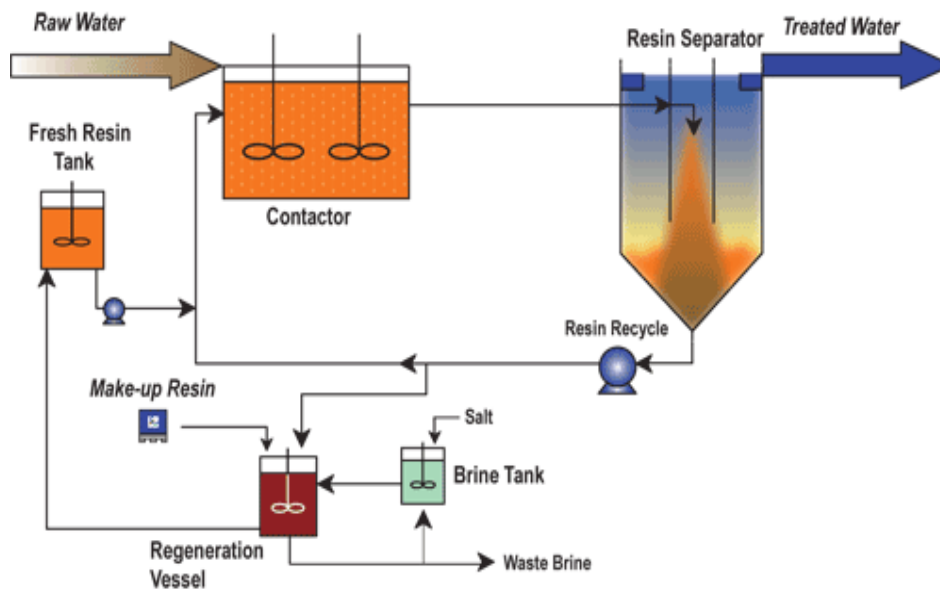
Kuviossa 7 on esitetty MIEX-ioninvaihtoprosessi korkea-asteisella kokoonpanolla. Prosessissa raakavesi, joka syötetään reaktoriastian pohjalle, sekoittuu MIEX-hartsin kanssa. Ioninvaihto tapahtuu leijupedillä, jossa magneettiset partikkelit kiinnittyvät toisiinsa muodostaen suuria agglomeraatteja. Agglomeraatit muodostavat stabiilin hartsisuspension, aina 12 gpm/ft² (~46 L/m²) asti olevaan hydrauliseen kuormitukseen (Hydraulic suspension). Pienellä kierrosnopeudella toimiva sekoitin pitää hartsi/vesisuspension tasaisesti sekoitettuna. (Orica Watercare1 2012.) Reaktoriastiasta virtaa jatkuvasti pieni määrä magnetisoitua hartsia regenerointiastiaan ja uutta syötetään takaisin tilalle (MIEX-resins 2009). Siellä se regeneroidaan 12 %:lla natriumkloridiliuoksella. Tämän jälkeen se palautetaan reaktoriastiaan ylläpitämään prosessin ioninvaihtokapasiteettia (Orica Watercare1 2012). Jatkuva regenerointi myös minimoi biologisen kasvun mahdollisuuden ioninvaihtoprosessissa (MIEX-resins 2009). Reaktoriastian päällä on sarja levyjä, jotka pitävät hartsin ja veden toisistaan erillä. Käsitelty vesi sekä jätevesi kulkeutuvat ylivuotona nestejohtimien kautta jatkokäsittelyyn (Orica Watercare1 2012).



KUVIO 7. Ioninvaihto korkea-asteisella kokoonpanolla (Orica Watercare1 2012.)

5.4.3 Kaksitasoinen kokoonpano

Kuviossa 8 on esitelty kaksitasoinen ioninvaihtoprosessi. Ioninvaihto tapahtuu läpivirtaussekoitussäiliössä (kuvassa Contactor), jossa hartsi partikkelit hajaantuvat muodostaen suuripinta-alaisen alueen, jolla ioninvaihto tapahtuu. Magneettiset hartsi partikkelit agglomeroituvat ja laskeutuvat nopeasti painovoimaseparaattorissa, joka on suunniteltu kestäämään 6 gpm/ft^2 ($\sim 23 \text{ L/m}^2$) hydraulinen kuormitus. Separaattorissa hartsi elvytetään ja suurin osa siitä palautetaan takaisin sekoitussäiliöön. Pieni sivuvirta regeneroidaan 12 %:lla natriumkloridiliuksella ja palautetaan säiliöön, jotta ioninvaihtokapasiteetti säilyy. Käsittely vesi kulkeutuu ylivuotona hartsiseparaattorista jatkokäsittelyyn. (Orica Watercare1 2012.)



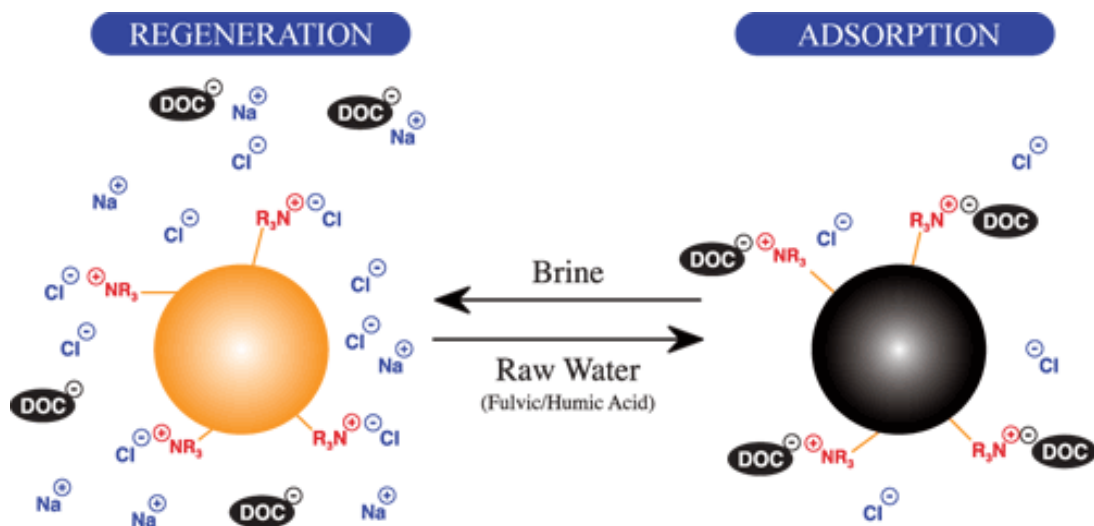
KUVIO 8. Ioninvaihto kaksitasoisella kokoonpanolla (Orica Watercare1 2012.)

5.4.4 Hartsin regenerointiprosessi

Reaktoriastista poistetaan jatkuvasti pieni määrä hartsia, ja se kulkeutuu regenerointisysteemiin. Regeneroitu hartsi palautetaan reaktoriin ylläpitämään tasaista ioninvaihtokykyä. Jatkuva hartsin poisto ja regeneroidun hartsin palauttaminen reaktoriin takaa tasaisen vedenlaadun ja ehkäisee kromatografisten piikkien synnyn. Näitä voi ilmetä perinteisillä ioninvaihtokolonneilla. Suolaliuos valmistetaan yleensä NaCl :sta, mutta myös KCl :sta, MgCl_2 :sta, NaSO_4 :sta, tai NaHCO_3 :sta voidaan käyttää, mikäli jätteenkäsittelyyn ei haluta joutuvan natrium- tai klooripitoisia aineita. (Orica Watercare1 2012.)

Anioninvaihdossa ja regeneroinnissa, MIEX-hartsit sekoitetaan raakaveden kanssa, joka sisältää negatiivisesti varautuneita anioneita. Hartsin aktiivisella puolella tapahtuu adsorptiota anionien ja hartsin kloridi-ionien välillä. Kun hartsi on täynnä anioneja, se erotetaan vedestä ja sekoitetaan suolaveteen (NaCl), jossa se vaihtaa vaihtamansa anionit takaisin kloridi-ioneihin. Tästä regeneraatiosta on kyse. Kuvista 9 huomaa, miten negatiivisesti varautuneet humus- ja fulvohapot voidaan poistaa anioninvaihdolla ja näin vähentää veden DOC-pitoisuutta. (Orica Watercare2, 2012.)

Kationinvaihdossa ja regeneroinnissa taas raakavedessä olevat, positiivisesti varautuneet kationit vaihtavat paikkaansa natriumionien kanssa adsorptiossa, kuten edellä. Täynnä oleva hartsi vaihtaa regeneroinnissa kationit takaisin natriumioneihin. (Orica Watercare2 2012.)



KUVIO 9. Kationinvaihto ja regenerointi (Orica Watercare2 2012)

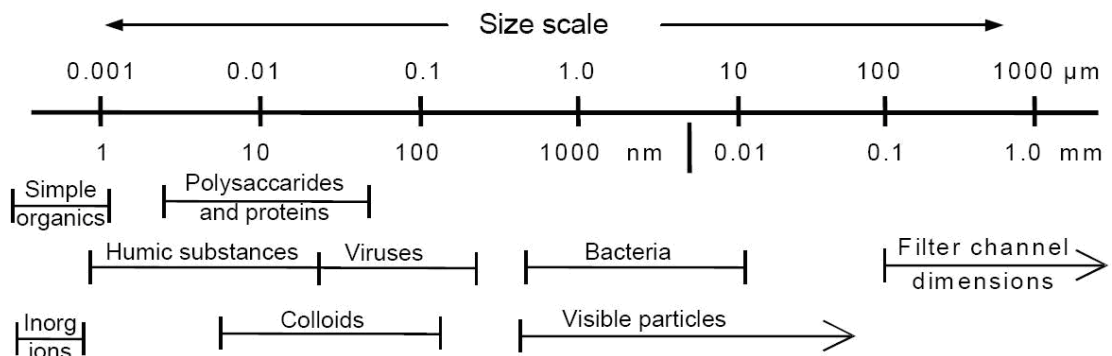
5.5 Nanosuodatus erotusmenetelmänä

Nanosuodatus on vedenpuhdistusprosessi, joka poistaa vedestä lukuisia epäpuhtauksia. Se on käänteisosmoosiin perustuva kalvoteknologia (Clean water products 2012.). Nanosuodatus on TOC:n poiston suhteen melkein niin kuin käänteisosmoosi. (LIITE 4/2.) Verrattuna käänteisosmoosiin nanosuodatus vaatii kuitenkin toimiakseen alemman vedenpaineen ja on siten edullisempi vaihtoehto (Clean water products 2012.). Nanosuodatus

kuuluu membraanisuodatuksen piiriin. Membraaneilla voidaan erottaa nesteitä, kaasuja, partikkeleita sekä liuoksia. Membraanit ovat yleensä ohuita kalvoja, jotka päästävät lävitseen tietynkokoisia ainesosia. Yleisesti kalvot ovat sellaisia, että ne päästävät veden helposti lävitseen, mutta muiden ainesosien on vaikeampi niitä läpäistä kalvojen huokosten koon vuoksi. Vaikka membraanisuodatus onkin melko uusi toimintatapa, on kuitenkin sen periaatteet ja toimintatapa tunnettu jo melko kauan.

Puoliläpäisevien kalvojen huokosten koot ovat väliltä 0,5 nm–5 µm. Suurin osa kalvojen huukosista valmistetaan fysikaalis-kemiallisten prosessien avulla. Yksi tärkeimmistä ominaisuuksista, joka karakterisoi yksittäisen membraanisuodatuksen, on se, miten suodatus suoritetaan. (Thorsen & Fløgstad 2006.)

Kuvioon 10 on kerätty eri käyttötarkoituksen mukaan kalvojen huukoskokoja. (Thorsen & Fløgstad 2006). Orgaanisten aineiden erotukseen olisi siis valittava 1–5 nm:n (1000-2000 Da) kokoluokan huukosia omaava kalvo (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011). (Huom. Polysakkaridit ja proteiinit kuuluvat biopolymeereihin)



An overview of the relevant dimensions in membrane filtration. The pores of filtration membranes range from about 0.5 to more than 1000 nm.

KUVIO 10. Membraanihuukosten läpäisykyky (Thorsen Fløgstad 2006.)

5.5.1 Nanosuodatuksen valintaperiaate

Nanosuodatus kannattaa valita vedenpuhdistusmenetelmäksi, kun NOM-pitoisuus on korkea ($< 30 \text{ mg Pt/L}$) ja veden sameus matala $< 1 \text{ NTU}$. Yleiset ongelmat, joita membraanisuodatuksessa tulee vastaan, liittyvät kapasiteetin laskuun kalvojen likaantumisen seurauksesta. Useassa tapauksessa tämä kuitenkin johtuu liian suuresta virtausnopeudesta suhteessa veden karaktäärisiin ominaisuuksiin (liian suuren partikkelikonsentraatioon). Erityisesti $0,1\text{--}3 \text{ }\mu\text{m}$:n kokoiset partikkelit ovat kooltaan kriittisiä aiheuttamaan likaantumista. (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011.)

5.5.2 Partikkelien karakterisointi membraanisuodatuksessa

Jotta voidaan analysoida partikkelien kulkeutumista membraanisuodatuksen aikana, tarvitaan tietoa partikkelien hydrodynaamisista ominaisuuksista. Sillä ei ole väliä, ovatko partikkelit näkyviä, molekyyliä, kolloideja tai aggregaatteja. Ne ovat kaikki esimerkkejä partikkeleista, ja niillä on vain näennäinen partikkelimassa. On havaittu, että useat partikkelien ominaisuudet riippuvat niiden koosta. Esimerkiksi aromaattiset ryhmät ovat hallitsevia keskikokoisten partikkelien joukossa, polysakkaridit taas suurimpien partikkelien keskuudessa. Noin 50 % NOM:sta on orgaanista hiiltä (Thorsen & Fløgstad 2006.)

5.5.3 Partikkelin hydrodynaaminen halkaisija

Molekyyliä käytetään usein partikkelin koon mittana, vaikka oikeita määriä onkin vaikea määrittää johtuen polydispersiteetistä, eli molekyylin hajanaisuudesta. Thorsen ja Fløgstad esittävät, että hydrodynaaminen halkaisija, d_h , olisi tähän tehtävään sopiva mitta. Hydrodynaamisella halkaisijalla tarkoitetaan palloa, jolla on samat hydrodynaamiset ominaisuudet, kuin todellisella hiukkasella Brownin diffusiossa, joka kuvataan Stokes-Einstein yhtälössä seuraavasti (Thorsen & Fløgstad 2006.):

Diffuusiokertoimen määrittäminen

$$D_B = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d_h} \quad (1)$$

jossa:

D_B = diffuusiokerroin

k = boltzmannin vakio

T = absoluuttinen lämpötila

μ = viskositeetti

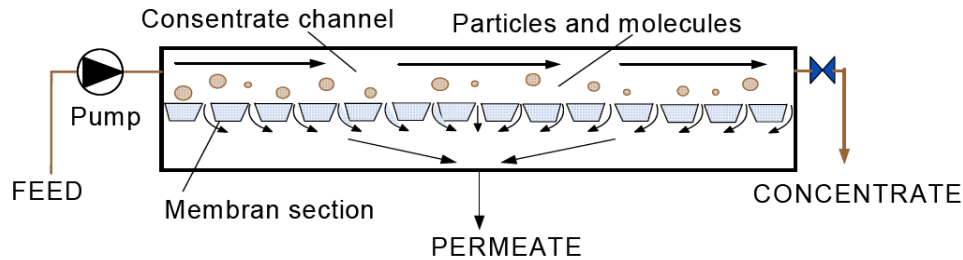
d_h = hydrodynaaminen halkaisija

Membraanisuodatuksessa partikkeleiden koko ja muoto ovat tärkeitä. Hallitsevan näkemyksen mukaan pienimmät partikkelit ovat pallomaisia ja suuremmat partikkelit sekoituskäämimäisiä kappaleita. Eroja veden laatuun muodostuu pohja- ja pintaveden sekä ilmasto-tyypin mukaan. Elektronimikroskooppiset kokeet ovat paljastaneet pienempien partikkeleiden kokoluokaksi 2–20 nm ja suurempien partikkeleiden olevan aggregaatteja, jotka ovat aina 30 nm:iin asti tai epäsäännöllisiä kuitumaisia kappaleita, suurimmillaan 3 µm. Joidenkin kokeiden mukaan on havaittu myös verkkomaisia rakenteita, kokoluokaltaan yli 50 nm. Varsinkin suurempien kappaleiden muodot riippuvat konsentraatiosta, pH:sta sekä läsnäolevista ioneista. Matalissa konsentraatioissa partikkelit venyvät lineaarisempiin ketjuihin. Joidenkin julkaisujen mukaan NOM-rakenteilta menee päiviä, jotta ne stabiloituisivat niihin aiheutettujen muutoksien jälkeen. (Thorsen & Fløgstad 2006.)

5.5.4 Ristivirtasuodatus

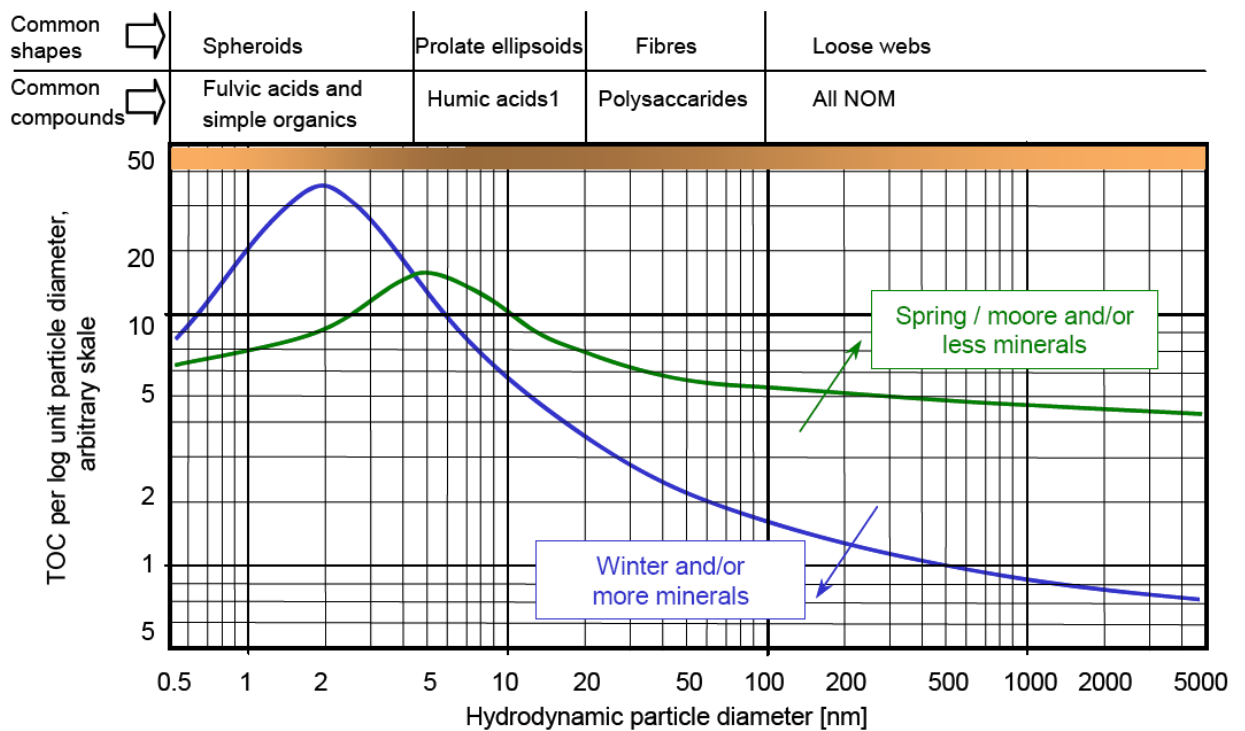
Kuviossa 11 on esitetty ristivirtausuodatuksen toimintaideaa. Ristivirtasuodatuksessa (Cross-flow) suodattimen kokonaisvirtaus kulkee membraanin pinnan suuntaisesti sekä kohtisuoraan kalvoa. Vesi läpäisee membraanin samalla, kun virtaus kulkeutuu siitä ohitse. Membraanin läpäisevä paine kuljettaa veden kalvon lävitse, ja tämän kannalta olennaista on kalvojen puolittainen väkevyysero. Sekä diffuusio että konvektio ovat välttämättömiä prosessin onnistumisen kannalta. Membraanin huokoskoko on kuitenkin päätekijä, joka määrää mitä kalvo läpäisee. (Thorsen & Fløgstad 2006.) Olennaista cross flowssa on myös se, ettei siihen muodostu kakkua. Ristivirtasuodatusta käytetään, kun halutaan tuottaa pääsiassa puhdasta suodosta. Virtauksen aiheuttamat leikkausvoimat estävät kakun muodos-

tumisen kalvon pinnalle, ja suodos pääsee kulkeutumaan väliaineen lävitse (Oja 2006). Ristivirtasuodatus on luultavasti kaikkein mielenkiintoisin menetelmä kiintoaineen erottamiseen nesteistä. Sen avulla voidaan suodattaa suuria nestemääriä, mikä johtuu erittäin pienestä partikkelilaskeumasta. Menetelmä ei vaadi ylettömiä määriä kemikaaleja toimiakseen. (Svarovski 2000.)



KUVIO 11. Ristivirtasuodatuksen toimintaperiaate (Thorsen & Fløgstad 2006.)

Kuviossa 12 on esitetty vuodenaikojen vaikutus partikkeleiden kokoon ja niiden esiintyvyyteen vesistöissä. Varsinkin talvisin humuspitoisen aineksen määrä kasvaa vesistöissä, kun vesi jäätyy eikä pääse virtaamaan vapaasti, eloperäinen aines kasaantuu helposti ja kulkeutuu raakaveden mukana prosessiin. (Passoja 2012.)

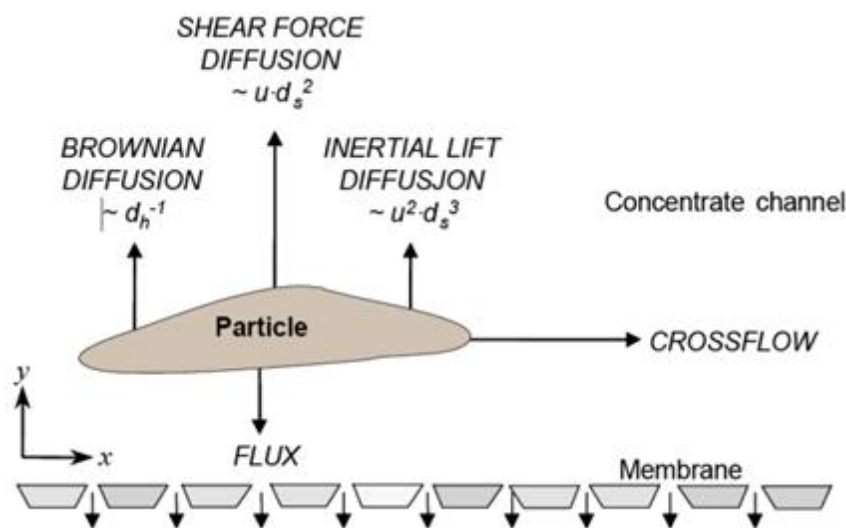


KUVIO 12. Vuodenaikojen vaikutus partikkelikokoon ja esiintyvyyteen (Thorsen & Fløgstad 2006.)

5.5.5 Suodatus ja likaantuminen

Likaantumattomassa membraanisuodatuksessa partikkelit liukuvat pois kalvolta virtauksen tuotua ne siihen. Tämä on seurausta erilaisien diffusiomekanismien kautta, joissa partikkelien koko ja ristivirtauksen teho on tärkeää. Leikkaava diffuusio (Shear-force diffusion) saadaan aikaan partikkelien yhteentörmäyksellä, ja inertiallinen noste on seurausta vesipartikkeli-interaktiosta nopeuskentässä. Brownin liike sekä leikkaava diffuusio tarvitsevat konsentraatiogradientin toimiakseen. (Thorsen & Fløgstad 2006.)

Ristivirtaus tapahtuu membraanin pinnalla (filmi), jossa on polarisaatiokonsentraatio ja konsentraatiogradientti. Inertiallinen nostenopeus voidaan suoraan vähentää virtauksen voimakkuudesta. Konsentraatiopolarisaatio (Concentration polarisation) kehittyy itsestään filmillä, kunnes tasapaino virtauksen ja lopullisen diffuusion kesken on saavutettu. (Thorsen & Fløgstad 2006.) Kuviossa 13 on esitetty ne voimat, jotka vaikuttavat partikkeliin nopeuskentässä membraanin yläpuolella.



KUVIO 13. Voimien vaikutus partikkeleihin nopeuskentässä (Thorsen & Fløgstad 2006.)

Yleinen toimiva lähestymismalli likaantumiseen perustuu liikkuvien partikkeleiden massataseeseen. Monet tutkimukset luottavat kuitenkin yksinkertaistamiseen, joka ei pohjautu likaantumisen estämiseen NOM-suodatuksessa. Nämä mallit ottavat huomion vain yhden partikkelikoon ja diffusiomekanismin. On myös yleisesti oletettua, että membraanin pinta on jatkuvasti paksuuntuvan likakerroksen peitossa. Tämä ei päde likaantumattomaan peri-

aatteeseen. Thorsen oletti että joillakin kalvomateriaaleilla on alempi affiniteettiarvo verrattuna NOM:ään ja ne eivät ole siten niin alttiita adsorboivalle NOM-likaantumiselle. Thorsenin oletus on saanut tukea myös muista tutkimuksista.

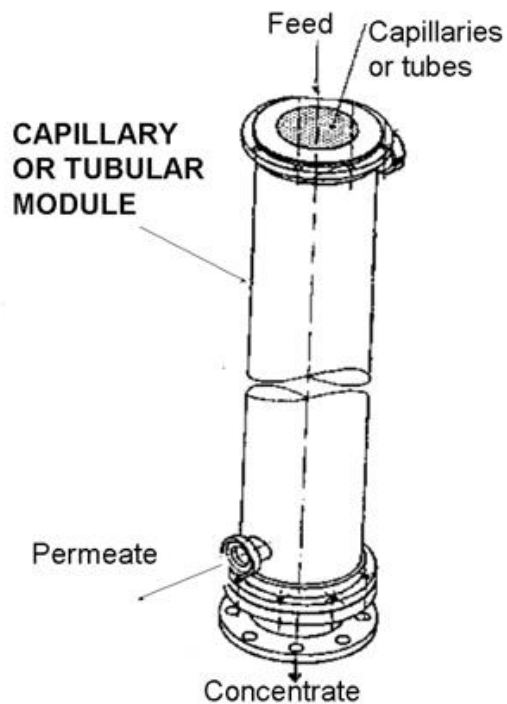
5.5.6 Membraanityypit ja niiden läpäisykyky

Taulukkoon 3 on koottu tulokset membraanien läpäisykyvystä. Kokeessa jäännevirtaus mitattiin staattisen adsorption jälkeen sen asetuttua tasapainotilaan konsentroidussa liuoksessa. Taulukosta huomaa, että regeneroidut selluloosakalvot, kuten CE, TFC sekä muunneltu PVDF, kärsivät vain vähän adsorboivasta likaantumisesta. Selluloosa-asetateilla sekä normaaleilla PVDF:illä (TAULUKKO 3) on keskinertainen adsorptio, kun taas kaiken tyyppisillä polysulfoneilla esiintyy erittäin haitallista adsorboivaa likaantumista. Kokeissa käytettiin ristivirtausmenetelmää, ja membraanit olivat tyypiltään spiraalisia. Syötevetenä käytettiin liuosta, joka sisälsi ligniiniä, polysakkaridia sekä LMW-happoja, jotka vastasivat ominaisuuksiltaan NOM:ää. Membraanisuodatuksessa spiraalimoduuleita (KUVIO 15) käytetään yleisemmin kuin kapillaarimoduuleita (KUVIO 14), sillä ne eivät ole niin herkkiä likaantumiselle ja ovat myös edullisempia kuin kapillaarimoduulit. Kapillaarimoduulien vahvana puolena taas on niiden helppo puhdistettavuus takaisinhuuhtelulla (Thorsen & Fløgstad 2006.)

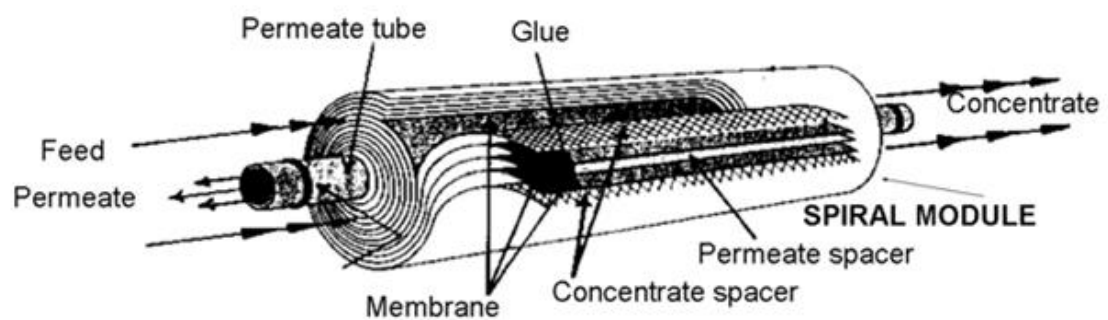
TAULUKKO 3. Membraanimateriaalien läpäisykyky (Thorsen & Fløgstad 2006.)

Membrane material	Residual permeability
Regenerated cellulose, CE	102 %
Various polyamides, TFC	102 %
Modified PVDF	95 %
Cellulose acetates, CA (tri-acetate lowest)	53 – 91 %
Regular PVDF	82 %
Polyacrylonitrile, PAN	70 %
Polyetherimide, PEI	30 %
All polysulphones, PS, PSS, PES	29 %

Kuviossa 14 on esitettyä kuva membraanisuodatuksessa käytettävästä kapillaarimoduulista ja kuviossa 15 NOMin poistoon tehokkaammin soveltuvasta spiraalimoduulista.



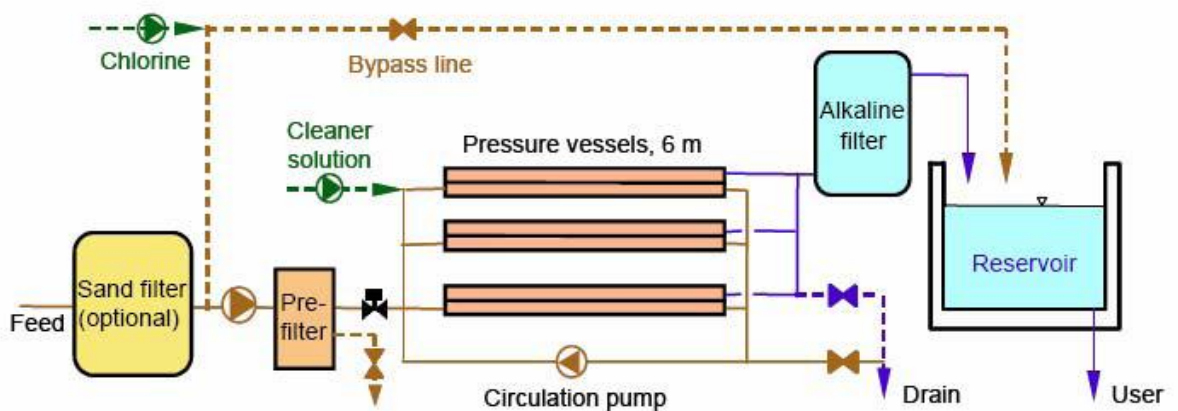
KUVIO 14. Kapillaarimoduuli (Thorsen & Fløgstad 2006.)



KUVIO 15. Spiraalimoduuli (Thorsen & Fløgstad 2006.)

5.5.7 Nanosuodatusprosessi

Nanosuodatuksessa käytetään 1–5 nm:n huokoskoon omaavia kalvoja. Prosessin käyttöön tulisi olla noin 4–8 baaria ja kalvomateriaalina yleensä suositellaan käytettäväksi taulukossa 3 esitettyä CA:ta, eli regeneroitua selluloosaa. Kuviossa 16 on esitetty nanosuodatusprosessin periaate. Raakavesi kulkeutuu esikäsitteily-yksikön kautta, joka on yleensä noin 50 µm:n seula. Seulan jälkeen paineet korotetaan kiertovesipumpulla prosessipainetta vastaavaksi. Ristivirtasuodatus tapahtuu membraaniyksikössä, jossa raakavesi erotetaan puhdistetuksi vesivirraksi eli permeaatiksi ja likaiseksi virraksi eli konsentraatiksi. Permeaatti kulkeutuu kalvonhuokosten läpi, konsentraatti taas poistoventtiilinkautta prosessista ulos. Osa konsentraatista johdetaan kuitenkin sisääntulosta takaisin systeemiin, jotta aine-
tasapaino voidaan ylläpitää. Koska kalsiumin ja bikarbonaatin poistuma on suodatuksen jälkeen noin 15–30 %, käytetään alkalista suodatusta, jotta niiden tasot saadaan nousemaan. Tämä pätee yleisesti pehmeiden ja korrodoivien vesien kohdalla. (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011.) Lopuksi puhdasvesi johdetaan kloorauksen jälkeen varastoon.



KUVIO 16. Nanosuodatusprosessi (Ødegaard, Østerhus, Melin & Eikebrokk 2010)

5.5.8 Kalvojen huolto ja puhdistus

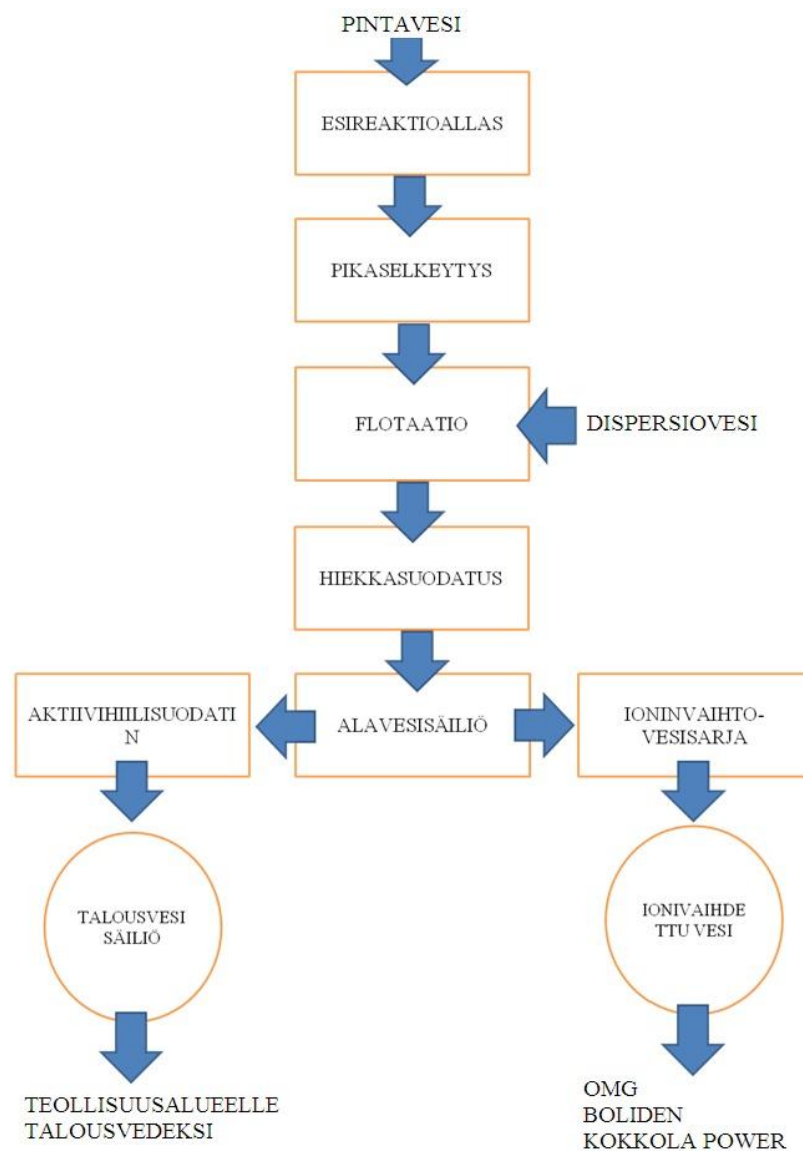
Jotta membraanisuoatus saataisiin toimimaan halutulla tavalla, on sille suoritettava erilaisia huoltotoimenpiteitä. Jotta voitaisiin ylläpitää kapasiteettia, joudutaan aika-ajoin kalvot myös puhdistamaan. Yleensä puhdistus suoritetaan päivittäisellä huuhtelulla, sekä vuosittaisella huollolla. (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011.).

Päivittäinen puhdistaminen kestää noin tunnin, ja se suoritetaan yölliseen aikaan. Huuhtelu tapahtuu oksidanttia sisältävän kemiallisen, desinfioivan liuoksen avulla (oksidantti yleensä klooria). Puhdistusaine pumpataan membraani moduuliin ja kierrätetään siellä 20–30 minuuttia, jonka jälkeen se johdetaan ulos systeemistä. Tämän jälkeen moduuli huuhdellaan raakavedellä noin 20–40 minuuttia. Tämän jälkeen laitos on jälleen valmis tuottamaan vettä. Laitokset ovat yleensä täysin automatisoituja, ja operaattorin tarvitsee vain varmistaa, että pesunesteitä on tarpeeksi ja paineet ovat kohdallaan. Vuosihuolto suoritetaan 1–2 kertaa vuodessa. Puhdistukseen käytettävät kemikaalit ovat mm. kostutusaineita (tensidejä tai fosfaatteja), eristeitä (fosfaatit, EDTA), hapettimia (peroksiedeja, klooria) sekä entsyymejä. (Van Nieuwenhuijzen & Van der Graaf 2011.)

5.6 Kokkola Industrial Parkin vedenpuhdistusprosessi

Kuviossa 17 on esitetty Kokkola Industrial Parkin (KIP) vedenkäsittely prosessin periaate. KIP:in vedenkäsittelylaitos ottaa suolattoman vetensä Öjanjärven makeavesialtaasta. (KIP 2012.) Prosessin ensimmäisenä vaiheena on esireaktioallas, jossa raakaveteen syötetään ferrisulfaattia, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:a flokin muodostumiseen ja natriumaluminaattia, NaAlO_2 :a, jolla veden pH saadaan asettumaan noin 6 paikkeille. Tämä on mm. mangaanin, alumiinin ja orgaanisen materiaalin poiston kannalta optimaalisin arvo Kip Servicen vesilaitoksen olosuhteissa myös flokkien muodostuminen alkaa esireaktioaltaassa. Seuraavana tulevat pikaselkeytysaltaat tai sekoitusaltaat. Niissä lapasekoittimet pyörivät sellaisella nopeudella, että ne eivät riko jo muodostuneita flokkeja. Selkeytysaltaiden tarkoituksena on tehostaa flokkulaatiota. Tämän jälkeen vesi kulkeutuu flotaatioaltaisiin. Altaisiin syötetään niiden pohjasta dispersiovettä eli vettä, joka on ilman ja veden sekoitusta. Tämä saa flokit nousemaan altaan pintaan, josta ne on helppo poistaa. Flotaatioaltaassa vedestä saadaan poistumaan suurin osa orgaanisista aineista sekä raudasta. Seuraavana prosessissa ovat vuorossa hiekkasuodattimet. Niissä vesi laskeutuu paksun hiekkakerroksen läpi ja loput partikkeliset epäpuhtaudet jäävät hiekkapatjaan. Tämän jälkeen prosessoitu vesi kulkeutuu alavesisäiliöön, josta puolet vesivaroista ohjataan aktiivihiihluodattimille ja puolet ioninvaihtimille. Aktiivihiihluodattimissa vedestä saadaan poistettua väri -ja makuhaittoja. Sieltä vesi ohjataan talousvesisäiliöihin ja lopulta asiakkaille, kaikkialle KIP:n alueelle. Talousvettä käytetään myös prosessivetenä Bolidenin, OMG:n ja Kip eteläisen (entinen Kemira) tehtailla.

Ioninvaihtimissa vedestä poistetaan suoloja, jonka jälkeen vesi johdetaan ioninvaihtovesisäiliöön ja sieltä asiakkaille. Ioninvaihtohartsien regeneroinnissa käytetään kationien kohdalla rikkihappoa ja anionien kohdalla natriumhydroksidia. Orgaanisen aineen poistumaa voidaan tarkastella kaliumpermanganaatin kulutuksen mukaan ioninvaihdon jälkeen. Ionivaihdetunveden suurimmat asiakkaat ovat OMG, Boliden, sekä Kokkola Power. Yhden päivän aikana vesilaitos valmistaa n. 15 000 m³ puhdasta vettä, josta noin 7000 m³ on ionivaihdettua. (Palomaa 2012; Passoja 2012.)



KUVIO 17. KIP-vedenkäsittelyprosessi (mukaillen Passoja 2012.)

6 LC-OCD-LAITTEISTO

LC-OCD-laitteiston tarina alkaa 1960-luvulta, kun Günther Axt kehitti ensimmäisen OCD-laitteistonsa, joka perustui näytteen polttamiseen. Menetelmä ei kuitenkaan ollut tarpeeksi tehokas ja vaati NOM:n esikonsentroimista. Tämä vei huomattavasti aikaa ja jotkin NOM-fraktiot muuttuivat tai ne menetettiin kokonaan käsittelyssä, LC-OCD-menetelmä joutui unholaan. Muutaman vuoden kuluttua professori Sontheimer pyysi assistenttiaan Friedrich Fuchsia käyttämään UV:tä vaihtoehtoisena hapetusmenetelmänä. Tarkoituksena oli tehdä jatkuvatoiminen TOC-pitoisuutta mittaava analysaattori, joten Fuchs otti yhteyttä Alfred Gräntzeliin, joka oli freelance-keksijä ja osasi valmistaa laboratoriotutkimuksiin soveltuvia lasivälineitä. Gräntzel aloitti Gräntzel-reaktorin kehittämisen. Vuonna 1985 valmistunut ensimmäinen LC-OCD kromatografia kutsuttiin LC-DOC:ksi, laite käytti edelleen esikonsentroituja näytteitä. Vuonna 1989 Stefan Huber aloitti tohtorin tutkintonsa professori Fritz Frimmelin alaisuudessa. Huber ymmärsi, että LC-OCD:stä on suunniteltava niin herkkä, että sillä kyetään analysoimaan juomavesinäytteitä ilman näytteen esikonsentroimista. Vuonna 1992 Huber valmistui tohtoriksi. Kolmen vuoden jälkeen Huber perusti oman laboratorionsa, nimeltään DOC-LABOR, joka tarjoaa LC-OCD analytiikkapalveluja yrityksille. (Huber 01/2006.) Kuviossa 18 on kuva modernista LC-OCD laitteistosta.



KUVIO 18. LC-OCD laitteisto nykypäivänä (DOC-LABOR 2012.)

Vuodesta 1997, DOC-LABOR on valmistanut LC-OCD-laitteistoja myyntiin. Nykypäivän LC-OCD on täysin automatisoitu ja jatkuvatoiminen. Sen kykenee analysoimaan alle 50

ppb:n TOC-pitoisuuksia ilman näytteen esikonsentroimista. LC-OCD:hen lisättiin myös muita detektoreita, kuten UV (254 nm), ja uusin lisäys laitekoonpanoon on orgaanisen typen detektori OND. (Huber 01/2006.)

6.1 LC-OCD:n toimintaperiaate

Orgaaninen seos (TOC), erotetaan nestekromatografissa, jonka jälkeen seuraa UV-tunnistus (UVD) ja orgaanisen hiilen tunnistin (OCD). OCD:n periaate perustuu käytännössä perinteiseen TOC-analysointiin:

- 1) näytteen hapotus
- 2) epäorgaanisen hiilidioksidin puhdistus
- 3) TOC:n hapettaminen hiilidioksidiksi
- 4) orgaanisen hiilidioksidin puhdistus
- 5) NDIR-detektointi (Nondispersive Infrared).

Jotta kaikki viisi vaihetta saataisiin suoritettua kvantitatiivisesti ja lyhyessä ajassa, tarvitaan ohutfilmitekniikkaa, joka perustuu Gräntzelin suunnittelemaan ohutfilmireaktoriin. (Huber 01/2006.)

6.2 Gräntzel-ohutfilmireaktori

LC-OCD:n toiminnan keskuksena toimii OC-detektori (OCD). OCD:n pääkomponentteja ovat Gräntzel-ohutfilmireaktori (KUVIO 19) sekä epädispersiivinen IR-detektori. (Huber 01/2006.) Ohutfilmireaktorin filmin paksuus on noin 0,1–0,3 mm, jotta se kykenisi nopeaan ja laajapinta-alaiseen massan siirtämiseen. Filmin ohuuden ansiosta laitteessa voidaan käyttää juuri 185 nm:n aallonpituutta näytteen hapettamiseen. Tällä aallonpituudella voidaan tuottaa radikaaleja suoraan vedestä, eli ulkopuolisia hapettajia ei tarvitse lisätä. Kontaktiaika UV-valossa on noin 60 sekuntia.

Toinen Gräntzel ohutfilmireaktorin tärkeä ominaisuus on sen konstanssi sen sisältämän kaasun paineessa, reaktorin lämpötilassa sekä tilavuudessa. Venttiilejä ei käytetä missään

prosessin vaiheessa; tämä on edellytys, kun analysoidaan aineiden konsentraatioita ppb-herkkyydellä. (Huber, 01/2006)

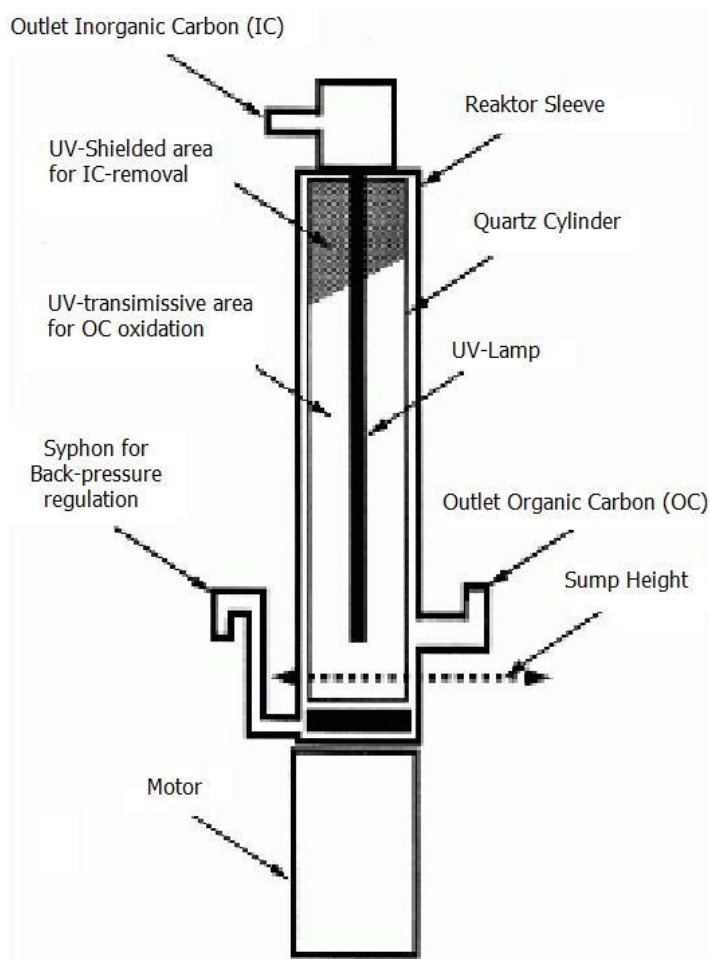


KUVIO 19. Gräntzel-ohutfilmireaktori (DOC-LABOR 2012.)

Gräntzel-ohutfilmireaktorin toimintaperiaate on, että kantokaasu (typpi) menee reaktoriin sisälle siten, että 1/3 kaasusta kulkeutuu Gräntzel-reaktorin yläosan kautta. Kaasusta loput 2/3 kulkeutuu ylöspäin ja kuljettaa mukanaan epäorgaanisen hiilidioksidin. Hiilidioksidi vapautuu hiilihapon suoloista hapotuksen seurauksena. Hiilidioksidi vapautetaan reaktorin takana olevasta aukosta. Toinen kolmasosa kantokaasusta kulkeutuu alaspäin ja ottaa mukaansa orgaanisen hiilidioksidin. Hiilidioksidi vapautuu hapetuksen aikana. Tämä kaasu poistuu reaktorista aukosta, joka sijaitsee reaktorin alaosassa (Organic Carbon Flow, OC) (DOC-LABOR 2012.)

Tämän jälkeen molemmat kaasuvirrat kulkeutuvat Vigreux-lauhduttimeen, joka poistaa ylimääräisen kosteuden. OC-virrassa kosteus aiheuttaa lievä ristiherkkyyttä IR-kyvetissä, IC-virralla tämä on tarpeellista, jotta voidaan ehkäistä tiivistyvää kosteutta, sillä se voi aiheuttaa vastapaineen nousua, joka vaikuttaisi OC-virtaamaan. Molemmat kaasuvirrat määritetään kapillaarisella rajoittimella, jotta reaktorin sisäinen paine saadaan pysymään 10 mbar:ssa. Jotta saataisiin ylläpidettyä reaktoriin jatkuvaa kaasuvirtaa, käytetään massavir-

ran hallintalaitetta (MFC). Virtaus on säädetty 180–240 sccm:ään. Tämä oli laitteiston kaasuperäinen osuus. Kuviossa 20 voidaan nähdä ohutfilmireaktorin toimintayksiköt. (DOC-LABOR 2012.)



KUVIO 20. Reaktorin toimintayksiköt (DOC-LABOR 2012.)

Seuraavaksi tulevat nestesysteemit. Liikkuva faasiliuos sekä hapotusliuos menevät reaktoriin ylemmästä päästä, jossa ne sekoittuvat teflontappien avustuksella. Teflontappeja on sijoitettu pyörivän kvartsisylinterin sisälle. Ylempi kolmasosa reaktorista on UV-suojattu, vastavirta IC-virta strippaa kaiken hiilidioksidin, joka oli joko valmiiksi paikalla tai muodostui hapotuksen seurauksena hiilisuoloista, eli toisin sanoen se strippaa kaiken epäorgaanisen hiilen. Liuoksen viipymäaika tällä alueella on noin 20 sekuntia. Liuos jatkaa matkaansa alaspäin pitkin reaktorin manttelia sisäpuolelta ja saapuu UV-altistusalueelle, jossa

kantokaasu kuljettaa sen yhteisvirran suuntaisesti alaspäin ja ottaa mukaansa hiilidioksidin, joka on vapautunut hapetuksen seurauksena. (DOC-LABOR 2012.)

Kaasun sisään tulon tarkka positio on sijoitettu siten, että pieni alue yhteisvirran suunnasta on UV-suojatulla alueella; tällä estetään IC:n sekoittumisen OC-virtaan. Tämä hiilidioksidi määritetään NDIR-kyvetissä. Viipymäaika UV-altistusalueella on noin 60 sekuntia. Neste-filmin ohuus sekä teflontappien aktiivinen sekoitus takaavat nopean hapetus- ja strippaus-prosessin. Gräntzel-reaktorin ainutlaatuinen ominaisuus on, että molemmat reaktiot suoritetaan kvantitatiivisesti sekä verrattain nopeassa ajassa. Tämä on välttämätöntä, jotta järjestelmää käytetään käyttämään kromatografisena detektorina. Toinen erittäin tärkeä ominaisuus on, että reaktori toimii vakio paineella, vakio lämpötilalla sekä tilavuudella. Ainutlaatuksaan venttiiliä ei tarvita. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että mittauskaasun viipymäaika IR-kyvetissä on erittäin stabiili. Lopputuloksena on erittäin tarkka analyysi, ja tulokset laite voi ilmoittaa jopa tarkempina kuin ppb-mittakaavassa. (DOC-LABOR 2012.)

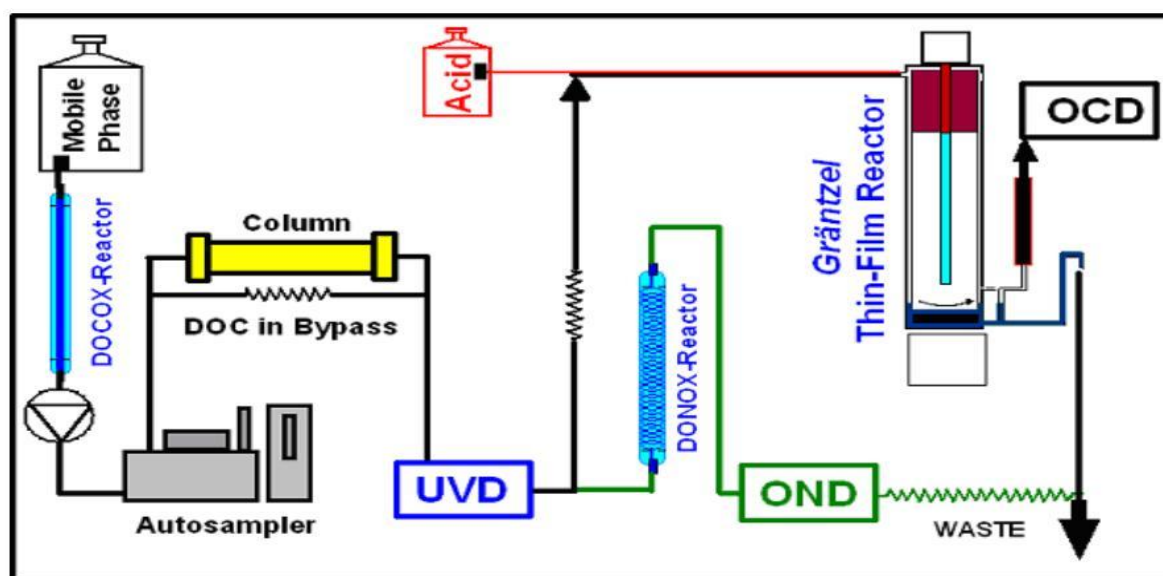
Hapetuksen jälkeen neste kulkeutuu sifoniin. Sifonin korkeus verrattuna jäteastian on noin 10 cm. Tämä määrittää reaktorin paineen, joka on noin 10 mbar (tai 1,01 bar absoluuttista painetta). Jäte kulkeutuu ”lauhdepumppuun”, se ei ole kuitenkaan lauhdetta, jota poistetaan. Jäte poistetaan reiästä ulostulon avulla, joka sijaitsee telineen sivuseinässä. Ulostulo tulisi kiinnittää joko lavuaariin tai tankkiin. Gräntzel-reaktorin suuren sisäkaasutilavuuden vuoksi reaktorilla kestää kauan poistaa täydellisesti kaikki OC hiilidioksidi, sen hapetusprosessista. (DOC-LABOR 2012.)

Kapeat piikit eivät ole mahdollisia kromatografian piirroissa, mutta kromatogrameille tämä haittapuoli on vähemmän tärkeä, koska diffuusioprosessi kromatografisessa erotusprosessissa johtaa piikin leventymiseen, joka ylittää OCD:n aiheuttaman levenemisen. OCD on suunniteltu jatkuvatoimiseksi, ja se voi olla yhtä mittaa toiminnassa noin kuukauden keskeyttämättä. (DOC-LABOR 2012.)

6.3 LC–OCD–OND-järjestelmän ominaisuudet

Kuviossa 21 on esitetty LC-OCD-laitteiston toimintaperiaate. Ajantasainen puhdistettu liikkuva faasi (fosfaattipuskuri, joka on altistettu UV-säteilylle, pyöreässä UV-reaktorissa) johdetaan HPLC-pumpulla 1,1 ml/min autosampleriin ja kromatografiapylvääseen. Kroma-

tografiapylväs on heikko kationinvaihtokolonni, jossa on polymetakrylaattipohja. Ennen kromatografista erotusta näytteet saatetaan partikkelivapaiksi kuljettamalla ne 0,45 mm PES suodattimen lävitse. Ensimmäinen detektori kromatografisen erotuksen jälkeen ei ole tuhoava. Seuraavana tulee UV-havaitsija, jolla on korjattu aallonpituus (UVD 254 nm). Tämän jälkeen on vuorossa orgaanisen hiilen ilmaisin (OCD). OCD:n tuloaukossa liuos hapotetaan 0,2 ml/min, jolloin karbonaatit muuttuvat hiilihapoksi. Kolonni ohitetaan rajoitetulla virtauksella (0,1 ml/min), jotta saataisiin DOC-arvo myös kuolleesta tilavuusajasta jokaisen kromatografisen käyttökerran jälkeen. Typen havaitsemiseen haarautuu sivuvirta UVD:n jälkeen rajoitetulla virtausmäärällä (0,1 ml/min) OCD, ja UVD-kalibraatio perustuu kaliumvetyftalaattiin. Sen hiilimassaa käytettiin hyväksi kalibroitaessa OCD ja sen ekstinktiokerrointa (ϵ) 254 nm:ssä käytettiin kalibroimaan UVD. Ekstinktiokerroin (ϵ $\frac{1}{4}$ $1.683 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) määritettiin UV-spektrometrillä Lambert Beerin lain mukaan. OND-kalibraatio perustuu kaliumnitraattiin. Tietojen hankintaan käytettiin räätälöityä (ChromCALC) atk-ohjelmaa. (Huber 2010.)



KUVIO 21. LC-OCD-virtauskaavio (DOC-LABOR 2012.)

6.4 Orgaanisen typen detektori

UVD:n jälkeen jakautunut sivuvirta kulkeutuu integroituun, noin 4-metriseen kvartsikapillaariin, jonka sisähalkaisija on 1 mm. Kapillaari on muodoltaan kierteinen. Kierre yhdistyy matalapaineisen elohopealampun sähköiseen valokaareen. (emittoi alueella 185 nm–254

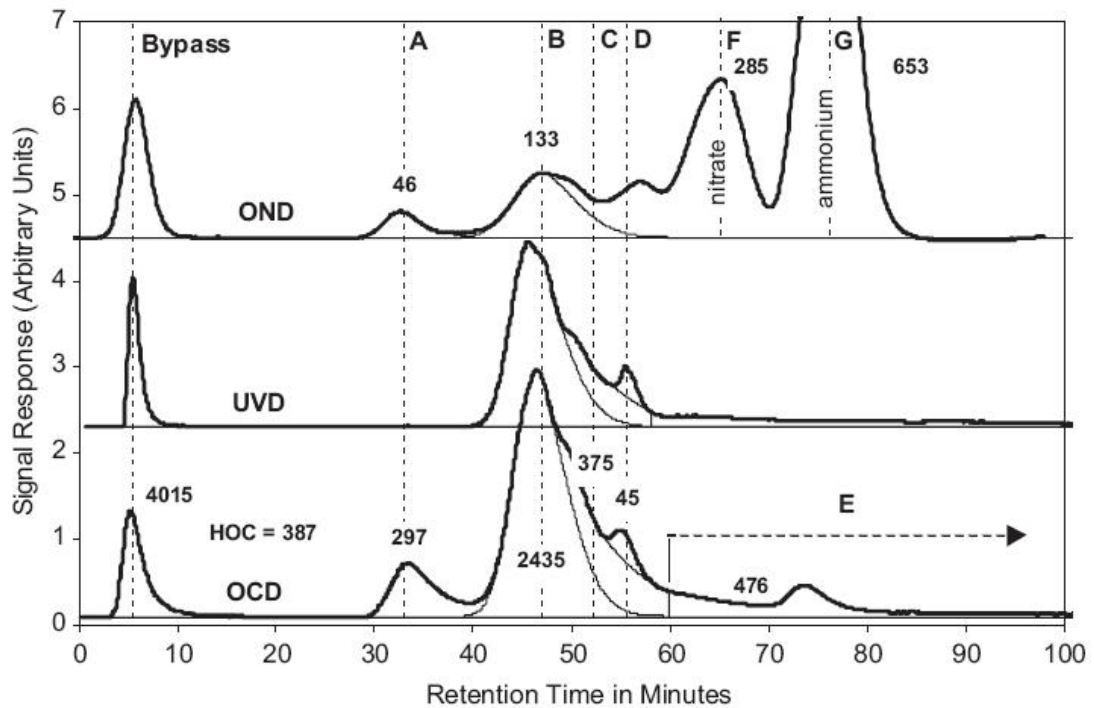
nm). Tässä UV-reaktorissa orgaaninen hiili (OC) muuntuu hiilihapoksi, joka säilyy koskemattomana vesifaasissa. Orgaanisesti sitoutunut typpi (esimerkiksi sitoutunut humussubstanssiin tai biopolymeeriin) ja epäorgaanisesti sitoutunut typpi (ammoniakki, nitraatit ja urea) muuntuvat nitraatiksi, kun primaarinen nitraatti säilyy muuttumattomana. Nitraatti absorboi voimakkaasti syvässä UV-alueessa. Tätä ominaisuutta käytettiin määrittämään nitraatteja UV-detektorissa 220 nm:n aallonpituudella. (Huber 2010.)

6.5 Kemikaalit ja näytteet

Liikkuvana faasina toimii fosfaattipuskuri, jonka pH on 6,85 (2,5 g KH_2PO_4 þ 1,5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 l:aan) Hapetusliuos valmistettiin lisäämällä 4 ml 85-prosenttista O-fosforihappoa ja 0,5 g kaliumperoksidisulfaattia 1 l:aan demineralisoitua vettä. Detektorien kalibrointiin käytettiin kaliumvetyftalaattia ja kaliumnitraattia. HS-molekyylien painoon käytettiin Suwannee-joen standardi II humus- (HA) sekä fulvo (FA) happojen IHSS (Humic Substances Society) standardeja. Nominaalisen keskiarvon molekyyli-massoille IHSS-FA ja IHSS-HA päätettiin olevan 711 ja 1066 Daltonia, perustuen kirjallisuustietoon. (Huber 2010.)

7 KARAKTERISOINTI LC-OCD MENETELMÄN AVULLA

Kuviossa 22 on esitetty, miten LC-OCD antaa analysoimansa tulokset graafisesti. Pylväät A–D ovat tuloksia OC-detektorilta. Arvot ovat konsentraatioita $\mu\text{g/l}$ hiiltä. F ja G ovat OND:n tuloksia pitoisuudeltaan $\mu\text{g/l}$ typpeä. (Huber 2010.) Seuraavana on selitettynä tarkemmin fraktioiden ominaisuuksista.



KUVIO 22. LC-OCD analyysin graafinen tulos (Huber 2010.)

7.1 Fraktio A: Biopolymeerit

Biopolymeereihin luetaan proteiinit ja polysakkaridit (Lin, Munroe, Joseph, Henderson & Ziolkowoski 2012). Fraktio A:n vasemman sarakkeen raja määrittyy poissulkemisrajan mukaan, oikean puoleinen raja tulee HS-kolumnin huipun mukaan. Fraktio elui lähelle poissulkemisrajaa, SEC-sarakkeessa, mikä viittaa siihen, että sen täytyy olla hydrofiilinen jae, jolla on suuri molekyylipaino. Se on pääasiallisesti ioniton, sillä sitä ei saada poistettua kationin ja anionin vaihtohartsin avulla. (Huber 2010.)

Monissa tapauksissa fraktio ei vastaa UVD:hen, mutta joitain tuloksia saadaan aikaan OND:llä. Tämä kertoo, että polysakkarideja on läsnä tyypeä sisältävien materiaalien, kuten proteiinien ja aminosokerien kautta. Polysakkaridien on havaittu olevan dominoiva materiaali solunulkopuolisissa polymeerisissä substansseissa (EPS, eli Extracellular Polymeric Substance). EPS sisältää myös proteiinilähtöistä materiaa. Koska EPS on käytössä myös muissa yhteyksissä, tätä fraktiota valittiin karakterisoimaan termi biopolymeerit. (Huber 2010.)

7.2 Fraktio B: Humussubstanssit (HS)

Humussubstansseja on pidetty heterogeenisinä, korkean molekyyli­massan omaavina polymeereinä. Niiden on kategorisoitu olevan luonnossa esiintyviä biogeenisiä, orgaanisia substansseja. HS:n kemiallista rakennetta tai reaktiivisuutta ei ole vielä kyetty tarkkaan selvittämään. Niiden onkin esitetty olevan kerääntymä monipuolisia, verrattain pienimolekyyli­massaisia orgaanisia komponentteja, jotka muodostavat dynaamisia supramolekyyliyhdisteitä. Niiden on ajateltu stabiloituvan hydrofobisten vuorovaikutusten sekä vetysidosten ansiosta. Toisen teorian mukaan humussubstanssit muodostuisivat yksinkertaisten biomolekyylien polykondensoitumisen seurauksena hajoamistuotteista. Ei ole kuitenkaan löydetty mitään todisteita, jotka osoittaisivat toisen teorian vääräksi. (Huang ym. 2009.)

Humussubstanssit ovat rakenteeltaan ja molekyyli­massaltaan samanlaisia kuin humus- ja fulvohapot. (Lin ym. 2012.) UVD:n ja OCD:n dominoiva piikki eluoi noin 45 minuutin kohdalla. Tämä osoittaa yhtäpitävyyttä humussubstanssien suhteen retentioaikaan, piikin muotoon sekä ilmaisimen tunnuslukuihin. Tämän vuoksi fraktiolle on ehdotettu nimeä humussubstanssit. Retentioajat huippukohdalle OCD:llä ja UVD:llä eivät ole identtiset. Tämä on ominaista juuri humussubstansseille ja osoittaa, että UVD:llä tätä fraktiota ei kyetä määrittämään tai karakterisoimaan riittävän tarkasti. (Huber 2010.)

Humussubstanssit eluoituvat, kuten teoriassa on esitetty: humushapot eluoituvat ennen fulvohappoja (43.4 min vs. 46.7 min). Tämä osoittaa, että SEC-OCD:tä voidaan käyttää määrittämään HS:n molekyyli­painot luonnonvesissä edellyttäen, että retentioajan ja molekyyli­massan suhde tiedetään ja sopiva metodi HS-piikin sovittamiseen on saatavilla. SEC:n teoriaan perustuen, eluointivolyyymi vähenee lineaarisesti suhteessa molekyylin hyd-

rodynaamiseen halkaisijaan tai molekyyli­massaan, ja siten logarit­mista suhdetta molekyyli­massan ja retentioajan kanssa voidaan soveltaa. Piikin sovittamista gaussilaiseen jakau­maan ei voida soveltaa, sillä teoreettisten alustojen lukumäärä kolonnissa ei ole riittävä. Tämän takia Poissonnin jakaumaa käytetään bimodaaliseen tapaan määrittämään HS-alueen rajat. (Huber 2010.)

7.3 Fraktio C: Rakennusryhmä (Building blocks)

Rakennusryhmän yhdisteet ovat humussubstanssien hapettumistuotteita (Lin ym. 2012). Tämän jakeen vasemman rajan määrittää HS-fraktion oikean rajan jälkeinen laskeva käyrä. Fraktion oikeaksi reunaksi mää­rättyy matala molekyyli­massaisten happojen fraktio (LMW-acids, eli Low Molecular Weight acids). Humussubstanssit ovat melkein vapaat tästä fraktiosta, vaikka sitä esiintyykin useimmissa luonnon vesistöissä. (Huber 2010.)

Matala energiasyöttö, esimerkiksi ultrasonifikaatio, johtaa tämän jakeen muodostumiseen HS:n kustannuksella. Useat kokeet ovat osoittaneet, että toisin kuin humussubstanssien kohdalla rakennusryhmän jaetta ei voida poistaa flokkulaation avulla. UVD:n tulokset ovat hyvin vaihtelevia. Kun SEC:n resoluutiota suurennetaan (esim. yhdistämällä kaksi saraketta sarjassa), useita alajakeita voidaan tarkastella varsinaisen jakeen sisällä. Tästä datasta voidaan päätellä, että tämä fraktio heijastaa hajoamistuotteita HS:stä, ja siten termi raken­nusryhmä on oiva kuvaamaan HS:n kaltaista materiaalia, jolla on alhainen molekyyli­mas­sa. (Huber 2010.)

7.4 Fraktio D: Kevyen molekyyli­massan omaavat hapot (LMW-hapot)

Fraktioon D kuuluvat kevyet hapot, kuten karboskyyli­happo. (Lin ym. 2012.) Tämän ja­keen vasemman rajan määrittää rakennusryhmän laskeva käyrä. Oikea raja mää­rättyy pys­tysuoran linjan mukaan vertailukohtaan, jona toimii käyrän maksimikaarevuus. Leveää HS-piikkiä seuraa pieni piikki. Tämä piikki on seurausta ioni-kromatograafisesta vaikutuk­sesta: liikkuva faasi on puskuriliuos, kiinteä faasi taas on heikko kationin vaihtoharts, ja ei-puskuroidut näytteet injektoidaan. Tässä tapauksessa ei-puskuroituja komponentteja on läsnä näytteessä ja siitä aiheutuu anioninen repulsiovoima LMW-anionien ja hartsin välillä. (Huber 2010.)

LMW-hapot, jotka ovat anioneina neutraalissa pH:ssa, eluoituvat kuten ne olisivat tiivistettynä piikkinä puuttuvan puskurin edellä näytteessä (piikki on suolarajapiikki). Kun otetaan huomioon ioni-kromatografinen vaikutus, voidaan päätellä, että kaikki LMW-hapot on pakotettu eluoitumaan. Tämä on varmistettu tutkimuksessa, jossa orgaanisten happojen SEC-fraktiot analysoitiin: melkein kaikki löytyneet LMW-hapot olivat konsentroituneet suolaraja-alueella. Kuitenkin pieniä määriä LMW-HS-yhdisteitä eluoi yhteistyössä LMW-happojen vaikutuksesta. Empiirinen kaava sallii LMW-happojen määrittämisen LMW-HS:ien läsnä ollessa. (Huber 2010.)

7.5 Fraktio E: Kevyen molekyylimassa omaavat neutraalit (LMW-Neutraalit)

Fraktion E yhdisteet ovat pieniä, varauksettomia orgaaneja. (Lin ym. 2012.) Tämä jae nimettiin LMW-neutraaleksi, sillä se kuvaa parhaiten ryhmän karakteristisiä ominaisuuksia: sillä on pieni molekyylimassa sekä matala ionitiheys. Jos se olisi anioninen, se eluoisi suolaraja-alueen kanssa tai aikaisemmin. Jos se taas olisi kationinen, se eluoisi taas myöhemmin. Lisäksi materiaalin luonne vaihtelee hydrofiilisestä amfifiiliseen, koska se eluoi lähellä läpäisytilavuutta tai hieman sen jälkeen. Materiaalin reagointi UVD:hen on vähäistä. Yhteenvetona voidaan sanoa, että neutraalien ominaisuudet viittaavat LMW-alkoholeihin, aldehydeihin, ketoneihin, sokereihin, mutta myös aminohappoihin. Fraktion eluointi viittaisi siihen, että kyseessä olisi erittäin kompleksinen koostumus. (Huber 2010.)

7.6 Hydrofobinen orgaaninen hiili (HOC)

Useissa luonnonvesinäytteissä mitattu DOC-pitoisuus kolonnin ohiviennissä ylittää kromatografian käyrässä mitatun arvon. Ero aiheutuu orgaanisesta aineesta, joka jää kolonniin. Todennäköisesti voimakas retentio aiheutuu hydrofobisesta vuorovaikutuksesta, ja sen vuoksi tälle jakeelle on annettu nimeksi hydrofiilinen orgaaninen hiili (HOC). (Huber 2010.)

8 LOPPUPÄÄTELMÄT

Luonnon orgaaniset aineet aiheuttavat ongelmia vedenkäsittelyprosesseissa, ja mikäli niitä ei saada poistettua tarpeeksi tehokkaasti, tulevat ne aiheuttamaan myöhemmin ongelmia. Eniten huomiota tulee kiinnittää biopolymeerifraktion poistoon, sillä vesi-höyrykierrossa se hajoaa orgaanisiksi hapoiksi ja vapauttaa piilottamiaan halogeeneja. Biopolymeerit ovat myös vastuussa suurimmalta osin membraanien likaantumisesta. Orgaaniset hapot syövyttävät pitemmällä aikavälillä kattiloita ja tuovat epäpuhtauksia prosessiin. Vedenpuhdistusmenetelmät kuitenkin kehittyvät, ja nykyään on mahdollista puhdistaa humuspitoisista vesistä käyttökelpoista talous- tai prosessivettä.

LC-OCD-laitteisto on tällä hetkellä maailman ainoa OCD-teknologiaan pohjautuva analyysilaitteisto. Se on tarkkuudeltaan erinomainen ja hyvin käyttäjäystävällinen laite, sillä se kaipaa vain vähän huoltoa ja sitä kyetään käyttämään jatkuvatoimisena noin kuukauden ajan. LC-OCD-laitteiston palveluille on ollut kiinnostusta ympäri Suomen, niin voimalaitosteollisuudessa kuin kemianteollisuudessakin. Näkisin laitteiston hankinnan johtavan laajaan yhteistyöhön alueen kemianteollisuuden kanssa. Hintaa laitteistolle tulee hankittaessa 149 000 €.

LÄHTEET

Abert, M. 2012. Sähköpostiviesti, Doc-Labor. 28.2.2012.

ASA Analytics. 2012. Www-dokumentti. Saatavissa
<http://www.asaanalytics.com/natural-organic-matter.php>. Luettu 3.1.2012.

Bin Xu, Nai-Yun Gao, Xiao-Feng Sun, Sheng-Ji Xia, Marie-Odile Simonnot, Christel Causserand, Min Rui, Hai-Hui Wu. 2012. Characteristics of organic material in Huangpu River and treatability with the O₃-BAC process. Www-dokumentti. Saatavissa
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586607001657>. Luettu 12.4.2012.

Bruckner, M. 2012.
 Measuring Dissolved and Particulate Organic Carbon (DOC and POC)
 Www-dokumentti. Saatavissa
http://serc.carleton.edu/microbelife/research_methods/biogeochemical/organic_carbon.html. Luettu 25.4.2012.

Çeçen, F. & Aktaş, Ö. 2012. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment
 Www-dokumentti. Saatavissa
<http://books.google.fi/books?id=ubVxmXZ0j8wC&pg=PT234&lpg=PT234&dq=DOM+DOC+TOC+NOM&source=bl&ots=o0tSEme0AX&sig=CTXzBgLoBnhuGNdckaKIsoXIxc0&hl=fi&sa=X&ei=XaSWT6fmIone4QS72uRG&ved=0CEUQ6AEwBA#v=onepage&q=DOM%20DOC%20TOC%20NOM&f=false>. Luettu 24.4.2012.

Clean water products. Www-dokumentti. Saatavissa
<http://www.cleanwaterproducts.com/nanofiltration.html>. Luettu 6.3.2012.

Denver Water. 2012.
 Www-dokumentti. Saatavissa
<http://www.denverwater.org/WaterQuality/TreatmentProcess/>. Luettu 17.4.2012.

DOC-LABOR. 2012. Www-dokumentti. Saatavissa
http://www.doc-labor.de/html/lc-ocd_production.html. Luettu 8.2.2012.

Huang P.A, Senesi N, & Xing B. 2009. Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental Systems. New Jersey, USA. John Wiley & Sons Inc.

Huber S.A. & Kohler, R. 10-2/2004. BAC – Biologic Activated Carbon: A Cost-Effective Pre-Treatment Technology for Boiler Feed Water Preparation using Directly or Indirectly Surface Water as the Main Water Source.

Huber S.A. 2010. Characterisation of Aquatic Humic and Non-Humic Matter with Size-Exclusion Chromatography - Organic Carbon Detection -Organic Nitrogen Detection (LC-OCD-OND).

Huber, S.A. 01/2006. LC-OCD (Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection) Information Brochure. Www-dokumentti. Saatavissa <http://www.docstoc.com/docs/21094000/LC-OCD-%28Liquid-Chromatography-%E2%80%93Organic-Carbon-Detection%29> .Luettu 23.4.2012.

Huber, S.A. 2012. Mäntsälän Vesiseminaari. Järjestäjänä, Teollisuuden Vesi.

Huber S.A PowerPlant Chemistry. 2003. Sources and Behavior of Organics, in Particular Polysaccharides, in Boiler Feedwater Preparation and in Water-Steam Cycles. 302–308).

Huber S.A Sähköpostiviestit 26.1 – 11.5. 2012, Doc-Labor 2012.

IHSS – International Humic Substances Society. 2008. Www.dokumentti. Saatavissa <http://www.humicsubstances.org/> .Luettu 25.1.2012.

KIP 2012.

Www-dokumentti. Saatavissa <http://www.kip.fi/Page.aspx?pid=166&cid=162> .Luettu 7.5.2012.

Leenheer J.A. Annals of Environmental Science. 2007. Www.dokumentti. Saatavissa http://water.usgs.gov/nrp/proj.bib/Publications/2007/leenheer_2008.pdf. Luettu 16.1.2012.

Lin, Y., Munroe, P., Joseph, S., Henderson, R., Ziolkowski, A. 2012.

Water Extractable Organic Carbon in Fresh and Treated Biochars

Www-dokumentti. Saatavissa http://biochar.jp/1_WaterExtractableCarbon.pdf .Luettu 27.4.2012.

Matilainen, A. 2007. Removal of the Natural Organic Matter in the Different Stages of the Drinking Water Treatment Process. Www-dokumentti. Saatavissa

<http://dspace.cc.tut.fi/dpub/bitstream/handle/123456789/35/matilainen.pdf?sequence=1>. Luettu 20.1.2012.

MIEX-resins. 2009. Www.dokumentti. Saatavissa

http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/MembranePretreatment_WhitePaper.pdf. Luettu 16.2.2012.

Oja, M. 2006. Mekaanista Prosessitekniikkaa Materiaalitekniikan Opiskelijoille. Espoo: Otamedia Oy

Orica Watercare1. 2012. Www-dokumentti. Saatavissa

<http://www.miexresin.com/index.asp?page=7>. Luettu 27.3.2012.

Orica Watercare2. 2012. Www-dokumentti. Saatavissa

<http://www.miexresin.com/index.asp?page=6>. Luettu 27.3.2012.

Palomaa, J. Verkostopäällikkö. 2012.

Suullinen tiedonanto. 4.7.2012.

Passoja, P. Vesilaitosmestari. 2012
Suullinen tiedonanto. 4.7.2012.

Sciencedaily. 2006. Www-dokumentti. Saatavissa

<http://www.sciencedaily.com/releases/2006/12/061211221222.htm> .Luettu 29.2.2012.

Svarovski, L. 2000. Solid-Liquid separation.
Oxford. Butterworth-Heinemann Linacre house.

The Water Treatments. 2012.

Www-dokumentti. Saatavissa

<http://www.thewatertreatments.com/wastewater-sewage-treatment/coagulation-flocculation-process/> .Luettu 17.4.2012.

Thorsen, T. & Fløgstad, H. 2006. Www-dokumentti. Saatavissa

<http://www.techneau.org/fileadmin/files/Publications/Publications/Deliverables/D5.3.4b.pdf> . Luettu 6.3.2012.

Tuhkanen, T. & Szabo H. 2012. Luonnon orgaaninen aines (NOM), Tampereen teknillinen yliopisto Www-dokumentti. Saatavissa

<http://www.tut.fi/fi/yksikot/laitokset/kemia-ja-biotekniikka/tutkimus/vesi-ja-jatehuoltotekniikka/luonnon-orgaaninen-aines/index.htm> .Luettu 15.1.2012.

Van Nieuwenhuijzen, A. & Van der Graaf, J. 2011. Handbook of Particle Separation Processes. London. IWA Publishing.

Ympäristökeskus. Www-dokumentti. Saatavissa

<http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=75719&lan=fi> .Luettu 27.1.2012.

Ødegaard, H., Østerhus, S., Melin, E., & Eikebrokk, B. 2010.

NOM removal technologies – Norwegian experiences. Www-dokumentti. Saatavissa

<http://www.drink-water-eng-sci.net/3/1/2010/dwes-3-1-2010.pdf> .Luettu 13.4.2012.

LIITELUETTELO

- LIITE 1 Kysely LC-OCD laitteistosta
- LIITE 2 Kysely NOM:n jakeista sekä niiden alaryhmistä
- LIITE 3 Kysymys polysakkaridien ja biopolymeerien yhteydestä
- LIITE 4 Sähköposti Jani Vuoriselle
- LIITE 5 Kysely Huberille BOM:sta
- LIITE 6 Kysely Huberille LC-OCD:n hinnasta
- LIITE 7 Mäntsälänvesiseminaarin ohjelma
- LIITE 8 LC-OCD-laitteiston ohjauspaneeli
- LIITE 9 Gräntzel-ohutfilmireaktorin läpileikkaus

LIITTEET

LIITE 1/1

Kysely LC-OCD laitteistosta

Torstai 26.1.2012

Dear sir or madam.

My name is Janne Wennström and I'm studying chemical engineering in the Central Ostrobothnia University of applied sciences, in Kokkola, Finland.

I am doing my final thesis about the effects of NOM-particles in the process water and what it causes in the actual process, plus the characterization and separation of NOM-particles.

My university is very interested about your LC-OCD machine and are thinking about purchasing one to our laboratory.

One part of my work is to present the mechanics of this magnificent and genius apparatus. So I am asking you, if you could please send me some specific information about the LC-OCD, so I could present reliable information, here's some points I have been thinking about:

- How it works stage by stage and how it detects the organic particles from the solution
- How you interpret the graphs it draws
- What makes it so different from the other organic carbon detectors

If something else important comes to your mind from the LC-OCD that I haven't asked, please freely fill me in.

Sincerely yours, Janne Wennström

LIITE 1/2

Huberin vastaus ja kutsu Mäntsälään vesiseminaariin

Perjantai 27.1.2012

Hello Janne

Thank you for your interest in LC-OCD!

"Magnificent" and "genious" are nice words, quite flattering for us!

We may be good in Engineering but we are not very good in marketing. We do not have prospects, leaflets etc. We only produce a few instruments per year....

What I could send you is the manuals for software and hardware, please let me know.

Meanwhile I enclose some papers

You speak of "particles". This may be a question of definition. We are not very good in particles and can only chromatograph dissolved NOM, or, more specific, NOM below

around 1 micrometer.

Are there other OC-detectors on the market? As far as I know we are the only one. Actually I will be in Finland next week and will give 2 presentations in Mäntsälää on 2nd and 3rd of FEB. If you have time I can ask if you can attend... Best regards Stefan

LIITE 1/3

Vastaukseni Huberin kutsuun

Dear Dr. Huber

Thank you from your reply, the material you sent me, helped a lot!
I appreciate your invitation to Mäntsälä and if I still can, I would be very interested to attend the conference
and learn more from you.

Please let me know, if I can possibly attend the conference.

Kind regards, Janne Wennström

LIITE 2/1

Kysely NOM:n jakeista sekä niiden alaryhmistä

Torstai 16.2.2012

Hello Dr. Huber

If you still remember me I was doing my final thesis about the NOM in process water and analyzation with LC-OCD.

It is pretty hard to me to find information at all about how the NOM divides into different categories.

What I mean here is that:

NOM spreads into humus-based -and non-humus based division, right? and the humus-based part is divided into Biopolymers, humic substances, building blocks, LMW-acids, LMW-neutrals and HOC + the nitrogen based compounds. If I'm correct?

What I'm asking now is, what kind of substances are in these sub-groups? if you could give me some examples and if I could get more information about these sub-groups. Also I'm curious to know what kind of NOM-material is counted in the non-humus based division

Huberin vastaus

Torstai 16.2.2012

Hello Janne

Sure I remember you. I hope the train was OK on your trip back home!
There is no humus and non humus based NOM. There is only NOM.
You can divide particulate and dissolved NOM if you like. I hope this makes things easier...

In one of the PP slides the NOM subfractions are addressed to chemical classes of compounds. I also enclose a paper

Kind regards
Stefan.

Kysymys polysakkaridien ja biopolymeerien yhteydestä

Tiistai 28.2.2012

Hi Stefan!

I found this article of yours called
" Sources and Behavior of Organics, in Particular Polysaccharides, in Boiler Feedwater Preparation and in Water-Steam Cycles"

Are these polysaccharides the older term for biopolymers? because if I understood correctly, they seem to have similar kind of reactions.

Regards, Janne

Abertin vastaus

Tiistai 28.2.2012

Dear Janne,

Stefan is out of office today. Therefore, I answer your question.
As you assume polysaccharides is the older term. Nowadays we switch to biopolymers comprising mainly of polysaccharides and proteins. Both chemical classes are found in surface waters and elute in the high molecular weight fraction. A separation (i. e. quantification) between both compounds is obtained by our new OND (detector for organically bound nitrogen). Polysaccharides are free of (organic) nitrogen whereas proteins contain nitrogen. Aminosugars do not play an important role in surface waters.
Polysaccharides and proteins behave chemically differently but in water treatment they can be removed e. g. by a narrow UF membrane.

Best regards
Michael

LIITE 4/1

Sähköposti Jani Vuoriselle

14.2.2012

Morjensta!

Teen opinnäytetyötä koskien NOM-aineita prosessivesissä ja niiden analysointia/karakterisointia LC-OCD menetelmän avulla.

Olin Mäntsälässä silloin seminaarissa ja muistelin, että lupauduit lähettämään jotain materiaalia koskien prosessivesien puhdistamista.

Löytyisikö mitään prosessikaavion tapaista, jossa selitettäisiin puhdistusprosessin laitteistoa ja periaatetta + jos olisi mahdollista saada aineistoa käänteisosmoosista, sekä tarkempaa tietoa Humussuodattimesta, josta pidit esitelmän?

Olisin erittäin kiitollinen

Terveisin Janne Wennström

LIITE 4/2

Vuorisen vastaus

Torstai 1.3.2012

aloita selaamalla tota

http://books.google.fi/books?id=pchsQsYEHZIC&pg=PT51&lpg=PT51&dq=PDAA+resin&source=bl&ots=KWiFgNqMew&sig=kk9i9wdcsjF9bmyBqdiHeNkIyqc&hl=fi&ei=eL8XS6PEMIPx-QblIfTMDw&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=3&ved=0CCAQ6AEwAg#v=onepage&q=PDAA%20resin&f=false

ja tuo pdf nanokalvoista (NF). RO on TOC poiston suhteen melkeen niin kuin NF. RO:sta löytyy hyvää materiaalia helposti.

t:Jani ilmoittelehan kuinka etenee

LIITE 5/1

Kysely Huberille BOM:sta

Maanantai 19.03.2012

Hi Stefan!

I was reading this material of yours and Dr. Rudolf Kohler,
"BAC – Biologic Activated Carbon: A Cost-Effective Pre-Treatment
Technology for Boiler Feed Water Preparation using Directly or Indirectly
Surface Water as the Main Water Source (v.10-2/2004)"

In the section "Impact on Boiler Feed Water Quality", you tell about Biogenic Organic Matter.

Is BOM linked somehow with the biopolymer group? Because they seem to have similar compounds in them and I'm a bit confused with this.

Regards Janne

LIITE 5/2

Huberin vastaus

Tiistai 20.3.2012

Hi Janne

BOM is more or less the sum of biopolymers, LMW- acids and specific peaks in LMW neutrals. :-)

Stefan

LIITE 6/1

Kysely Huberille LC-OCD:n hinnasta

Torstai 10.5.2012

Hi Stefan!

My thesis is finally almost finished and I think it turned out pretty well :)
I have to say I couldn't have done it without your help,
I thank you so much :D
the only thing I still would like to put in the thesis, is....
How much does the whole LC-OCD-OND cost approximately?

sincerely yours
Janne Wennström

Huberin vastaus

Perjantai 11.5.2012

Hi Janne
Thank you, I am pleased to hear that.
Thre price LC-OCD is EUR 149000
Good success!
Stefan Huber

Mäntsälän vesiseminaarin ohjelma



Tervetuloa vesiseminaariin 2.-3.2.2012!

Seminaarimme ohjelmassa on tällä kertaa asiaa

- fosfaattikemiasta,
- magnetiittikalvon muodostumisesta ja raudan liukoisuudesta,
- orgaanisten aineiden poistamisesta, käyttäytymisestä ja mittaamisesta vedenkäsittelyprosesseissa sekä kattilassa
- vesien kierrätyksen tekniikoista, kustannuksista ja mahdollisuuksista

Vierailevana luennoitsijana on Dr. Stefan Huber Saksasta. Hän on kehittänyt LC-OCD-menetelmää orgaanisten aineiden mittaamiseen ja tehnyt havaintoja eri menetelmien tehokkuudesta orgaanisten aineiden poistossa sekä eri hajoamistuotteiden muodostumisesta vesihöyrypiirissä.

Seminaarin hinta on 1100 €/henkilö (alv 0%, 1 hh) tai 1050 €/hlö (alv 0%, 2 hh). Hintaan sisältyy luentomateriaali, ohjelmaan merkityt ateriat ja majoitus yhdeksi yöksi joko yhden tai kahden hengen huoneessa.

Sitovat ilmoittautumiset 19.1.2012 mennessä puhelimitse (040-503 1258) tai e-mail majja.vidqvist@teollisuudenvesi.fi. 25.1.2012 jälkeen tulleista peruutuksista laskutetaan 50 %.

Lämpimästi tervetuloa!

Vesiseminaari 2.-3.2012 Hirvihaaran kartano, Mäntsälä
Ohjelma
Torstai 2.2.2012

klo 9.00 -	Kahvia ja aamupalaa	
klo 9.30	Tilaisuuden avaus ja esittely	Maija Vidqvist
klo 10.00	Fosfaattikemia lieriökattiloissa	Jani Vuorinen
klo 11.00	Magnetiittikalvon muodostuminen, sen muodostumiseen ja pysymiseen vaikuttavat tekijät	Maija Vidqvist
klo 12.00	Lounas	
klo 13.00	Humussuodatin ja sen ajotapa sekä mitoitus	Jani Vuorinen
klo 13.30	UV veden puhdistuksessa – toiminta, kustannukset, laitteet ja hajoamistuotteet	Laura Saarinen
klo 14.00	Kahvi	
klo 14.15	Nanosuodatus prosessivesien valmistuksessa ja kierrätyksessä	Matti Masalin
klo 14.45	Tee	
klo 15.00	LC-OCD measurement technology <ul style="list-style-type: none"> - principle - equipment - calibration - nature of the organics - result interpretation 	Stefan Huber
klo 17.00	Päivän päätös	
klo 19.00	Sauna ja illallinen	



Perjantai 3.2.2012

klo 9.00	TOC-mittausmenetelmät ja niiden toimintaperiaatteet	Laura Saarinen/Toni Kuusilehto
klo 9.30	Kahvi/Tee	
klo 9.45	Organics behavior in the treatment processes and in the boilers with high temperature and pressure	Stefan Huber
klo 11.30	Lounas	
klo 12.30	Veden laadun merkitys lisäveden, prosessiveden tai luontoon johdettavien vesien käsittelyssä – milloin vesien kierrättäminen on kannattavaa?	Maija Vidqvist
klo 14.00	Kahvi/Tee ja loppukeskustelu	

Gräntzel-ohutfilmireaktorin läpileikkaus

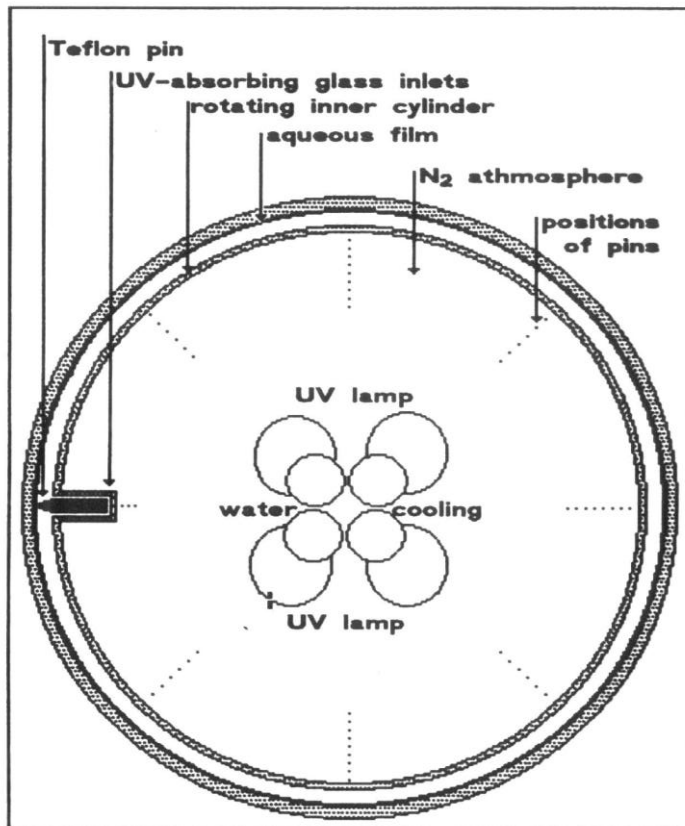


Figure 2. Cross section through the UV-irradiated part of the thin-film reactor showing the cooling device, the positions for the UV lamp, the Teflon pins, and the liquid film.

(DOC-LABOR 2012.)